

**ADVANCED  
INORGANIC  
CHEMISTRY**

*A Comprehensive Text*

F. ALBERT COTTON

PROFESSOR OF CHEMISTRY  
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS

and

GEOFFREY WILKINSON, F.R.S.

PROFESSOR OF INORGANIC CHEMISTRY  
IMPERIAL COLLEGE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF LONDON ENGLAND

*Second Revised and Augmented Edition*

INTERSCIENCE PUBLISHERS  
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS  
NEW YORK LONDON SYDNEY

Ф. КОТТОН  
Дж. УИЛКИНСОН

**СОВРЕМЕННАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ**

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

*Перевод с английского*  
канд. хим. наук С. С. ЧУРАНОВА

*Под редакцией*  
доктора хим. наук Б. В. АСТАХОВА

**1** часть

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА

1969

Бра слая об истова библ.от.ия
РАЗРЕШЕНО К ПЕОДАЖЕ
А. № _____ от _____ 19 ____ г.
Подпись _____

Книга Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона — учебник по неорганической химии совершенно нового типа, посвященный успехам неорганической химии в теоретическом аспекте.

Книга состоит из трех частей. В первой изложены теоретические представления о строении атомов и молекул, причем главное внимание обращено на учение о природе химической связи и особенно на метод молекулярных орбиталей в форме ЛКАО. Вторая часть посвящена химии переходных элементов. В третьей части описаны свойства первого, второго и третьего рядов переходных элементов.

Авторы приводят множество примеров соединений, впервые синтезированных за последнее десятилетие.

Книга предназначена для широкого круга химиков-неоргаников и физикохимиков — научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

Ф. КОТТОН, ДЖ. УИЛКИНСОН  
Современная неорганическая химия

ч. I

Редактор *И. Мануйлова* Художник *А. Антонова*  
Художественный редактор *Р. Смирин* Технический редактор *Н. Ивлева*  
Стило в производство 24.11.69 г. Подписано к печати 8.11.1969 г.  
Бумага тип. № 1 60×90<sup>1/4</sup> = 7 00 бум. л. 14 00 печ. л. Уч.-изд. л. 12,50 Изд. № 3/4485  
Цена 1 р. 08 к. Зак. 3485

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва 1-й Рижский пер. 2

Ор. и Гр. Удогового Кр. Удогового Зн. Удогового Пер. Удогового Образцовая типография  
имени Л. А. Жданова Г. Удогового Г. Удогового Комитета по печати  
при Совете Министров СССР  
Москва, М-51, Валуевская, 28

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-2  
80—69

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию советского читателя книга Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона «Advanced Inorganic Chemistry» — наиболее популярный учебник современной неорганической химии, получивший высокую оценку практически во всех университетах Америки и Европы, — выходит в русском переводе в трех частях.

Первая часть посвящена разбору основных теоретических проблем химии, прежде всего состояния вопроса о строении молекул, именно рассмотрению молекул при помощи метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Следуя тенденции развития современной неорганической химии в направлении все большего использования метода молекулярных орбиталей в его простейшей форме — представлении молекулярной орбитали как линейной комбинации атомных орбиталей — авторы книги основное внимание уделили этому методу и широко использовали его для теоретического анализа фактического материала неорганической химии.

Во второй части рассмотрены свойства переходных элементов и их соединений.

В третьей части описаны переходные элементы и комплексные соединения этих элементов. Несколько необычным образом представлены элементы подгруппы цинка. Отнесение их к переходным элементам, по мнению авторов книги, вызвано отсутствием у свободных атомов цинка, кадмия и ртути неспаренных *d*-электронов. Конечно, можно сомневаться в обоснованности такой точки зрения, но в отказе от признания этих элементов *d*-элементами.

Фактический материал неорганической химии рассмотрен в учебнике главным образом с позиций метода молекулярных орбиталей, что не может не вызвать большого интереса к книге, тем более что этот метод только начинает прививаться в неорганической химии и можно указать небольшое число учебных курсов по неорганической химии, в которых бы так широко было представлено строение неорганических молекул в свете метода молекулярных орбиталей.

Следует отметить, что авторы книги с большим педагогическим мастерством сумели преодолеть трудности, связанные с применением

метода молекулярных орбиталей при описании химических свойств свободных элементов и их соединений.

Изложение химии непереходных элементов и их соединений сделано достаточно подробно и дополнено новейшими данными по характеристике соединений, полученных в последние годы.

Несмотря на полноту изложения фактического материала, все же можно указать некоторые пробелы. Так, не охарактеризованы комплексные соединения с молекулярным водородом, кислородом и азотом в качестве лигандов; недостаточно подробно описаны клатратные соединения, гидраты газов, в частности гидраты инертных газов; не четко описана химическая сторона окислительно-восстановительных реакций и др. Вместе с тем каждый элемент и его соединения представлены в такой форме, что это дает полную характеристику его химических свойств.

Интересный фактический и теоретический материал несомненно будет полезен учащимся химических факультетов университетов и химико-технологических высших учебных заведений. Он окажет большую помощь лицам, желающим ознакомиться с современным состоянием неорганической химии. Эту книгу можно рекомендовать в качестве основного руководства по учебному курсу неорганической химии на химических факультетах университетов и в химико-технологических вузах.

При редактировании перевода книги не сделано каких-либо добавлений и существенных изменений текста. Исправлены лишь очевидные ошибки. Исправления текста касались главным образом его терминологической стороны.

К. Астахов

## ПРЕДИСЛОВИЕ

### КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Несмотря на то что основная структура книги не подверглась изменениям, некоторые разделы мы переместили и привели в соответствие с современным уровнем науки весь фактический материал. Бурный рост литературы за последние годы привел к увеличению объема материала. Однако эта книга должна быть учебником, а не справочным руководством, и, с нашей точки зрения, лучше иметь избыток материала, чем ощущать его недостаток, так как некоторые разделы всегда можно опустить.

В соответствии с многочисленными требованиями мы улучшили изложение рекомендованной литературы, которую для этого подразделили на три группы.

Во-первых, для основной массы давно известных и хорошо установленных фактов и теорий мы не дали развернутых ссылок, так как такой материал можно легко найти в обычных справочниках и книгах, которые перечислены в конце текста.

Во-вторых, для некоторых малоизвестных фактов, взятых из обзорных статей и монографий, соответствующие списки литературы приведены в конце каждой главы.

И наконец, в виде сносок в каждой главе мы включили ссылки на оригинальную литературу. Они широко охватывают период с января 1962 г. по август 1965 г. и предназначены для преподавателей и научных работников в качестве справочной литературы для текущей работы.

Мы пользуемся случаем поблагодарить всех, кто дал свои замечания по поводу первого издания.

Ф. Коттон  
Кембридж, Массачусетс

Дж. Уилкинсон  
Лондон, Англия

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Совершенно очевидно, что неорганическая химия испытывает период успешного возрождения. Научные и промышленные исследования в области неорганической химии непрерывно расширяются и число исследовательских работ и обзоров растет необычайно.

Несмотря на бурное развитие этой области химии, в настоящее время нет учебника, написанного на современном уровне, включающего многие новые достижения химии. Особенно плохо освещены успехи в области теории и интерпретации характера связи и реакционной способности неорганических соединений. Цель настоящей работы, которая базируется на курсах, прочитанных авторами за последние 5—10 лет, удовлетворить эти потребности. Мы надеемся, что книга обеспечит надежную основу по современной неорганической химии новым поколениям студентов и будет стимулировать их интерес к той области, в которой квалифицированный персонал все еще чрезвычайно недостаточен как в научных, так и в промышленных лабораториях.

Предлагаемая читателю книга, охватывающая химию всех элементов и их соединений, включая и обсуждение всех вопросов с точки зрения последних достижений структурной химии, общей теории валентности и особенно теории поля лигандов, представляет собой разумное достижение для подготовленных студентов английских и американских университетов. Наш опыт показывает, что курс примерно из восьми лекций желателен как введение к изучению этого материала.

Мы очень благодарны нашим коллегам, которые ознакомились с частью рукописи, за их замечания и критику. Но, конечно, только сами авторы несут ответственность за ошибки и пропуски в окончательном варианте. Мы благодарны также различным авторам и

издателям, которые столь любезно разрешили воспроизвести диаграммы из их работ; особые благодарности отмечены в тексте книги. Мы искренне оцениваем помощь секретарей-помощниц мисс С. Росс и мисс А. Блейк в подготовке рукописи к изданию.

Ф. Коттон  
Кембридж, Массачусетс

Дж. Уилкинсон  
Лондон, Англия

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Большинство сокращений являются общепринятыми в литературе по неорганической химии.

Все температуры даны в градусах Цельсия [ $^{\circ}\text{C}$ ]; температуры по абсолютной шкале — в градусах Кельвина [ $^{\circ}\text{K}$ ].

A	— ангстрем ( $10^{-8}$ см),
acac	— ацетилацетон или его анион,
Am	— аммиак или монодентатный амин,
aq	— водный, вода,
асим	— асимметричный или антисимметричный,
BC	— валентная связь,
bu	— бутил,
bz	— бензол,
Ср	— циклопентадиенил,
d	— правовращающий,
diars	— о-фениленбисдиметиларсин,
diglyme	— диметиловый эфир этиленгликоля,
dien	— диэтилендиамин,
dike	— дикетон,
diphos	— дифосфин,
dipy	— 2,2'-дипиридил,
disulf	— дисульфид,
ДМФА	— диметилформамид,
ДМГ	— диметилглиоксим или его анион,
ДМСО	— диметилсульфоксид,
ДТПК	— диэтилендиаминпентауксусная кислота или ее анион,
en	— этилендиамин,
entu	— этилентномочевина,
Et	— этил,
glyme	— монометиловый эфир этиленгликоля,
h	— постоянная Планка,

ИК	— инфракрасный,
<i>l</i>	— левовращающий,
L	— лиганд,
M	— металл,
Me	— метил,
MHT	— дитиомалеонитрил,
MO	— молекулярная орбиталь,
MO ЛКАО	— молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей,
oxine	— 8-оксихинолин,
ox	— оксалат-ион,
Ph	— фенил,
phen	— 1,10-фенантролин,
pn	— пропилендиамин (1,2-диаминопропан),
Pr	— пропил,
py	— пиридин,
R	— алкильная или арильная группа,
tetrars	— четырех
triars	— трех
tp	— 1,3-диаминопропан (триметилендиамин),
tren	— $\beta, \beta', \beta''$ -триаминогриэтиленамин,
tu	— тиомочевина,
т. кип.	— точка кипения,
т. пл.	— точка плавления,
т. субли.	— точка сублимации,
ТГФ	— тетрагидрофуран,
ТТА	— теноилтрифторацетон,
УФ	— ультрафиолетовый,
ЦОД	— циклооктадиен-1,5,
эв	— электрон-вольт,
ЭДТК	— этилендиаминтетрауксусная кислота или ее анион,
ЭПР	— электронный парамагнитный резонанс,
ЯМР	— ядерный магнитный резонанс,
X	— галоген или псевдогалоген,
Z	— порядковый (атомный) номер,
$\epsilon$	— молярный коэффициент экстинкции,
$\nu$	— частота [см <sup>-1</sup> ],
$\mu_B$	— магнитный момент [в магнетонах Бора],
$\chi$	— магнитная восприимчивость,
$\theta$	— постоянная Кюри — Вейсса.

Значения некоторых постоянных и коэффициентов пересчета приведены в конце книги.

## ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

# 1

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Основные объяснения всех химических явлений должны базироваться на представлениях о структуре атомов. Несмотря на малую вероятность того, что такие объяснения могут быть сформулированы строго или полностью в ближайшем будущем, тем не менее даже пробные толкования, которые являются частью современной химической теории, основаны на представлениях об атомной структуре.

Работа Резерфорда (1911) по рассеянию веществом  $\alpha$ -частиц (ядер атомов гелия) показала, что в положительно заряженном ядре в очень малом объеме сосредоточена почти вся масса атома. По современным оценкам радиус ядра составляет  $\sim 10^{-12}$  см. Однако на основании целого ряда данных известно, что радиусы атомов примерно равны  $10^{-8}$  см, т. е. порядка одного ангстрема.

Таким образом, атом состоит из группы электронов, распределенных в шаре диаметром несколько ангстрем, и плотного положительно заряженного ядра, расположенного в центре шара [1].

За исключением изотопных эффектов легких атомов, ядро оказывает незначительное влияние на химическое поведение атома; кроме того, оно определяет число электронов, окружающих его. Однако некоторые спектральные методы, особенно ядерный магнитный резонанс, зависят от специфических свойств ядер, таких, как магнитный момент и спин.

Поскольку химические свойства атомов и молекул зависят почти исключительно от строения электронных оболочек, а не от ядра, желательно начать рассмотрение неорганической химии с краткого изложения некоторых основных фактов и принципов, касающихся электронной структуры атомов.

Примерно в начале этого века при исследовании излучения раскаленных тел, испускания электронов с поверхности под действием излучения (фотоэлектрический эффект) и позднее, при исследовании атомных спектров, физики сделали ряд открытий,

которые заставили их прийти к выводу, что для явлений атомных и субатомных масштабов энергия меняется не непрерывно. Энергия может принимать только определенные значения, которые являются целыми кратными числами основных единиц, названных квантами. Таким образом, энергии этих систем, как говорят, квантуются. Представление о квантовании энергии было впервые предложено Планком и позже, в связи с объяснением фотоэлектрического эффекта, Эйнштейном. В результате их работ получено фундаментальное соотношение между частотой света  $\nu$  и энергией  $E$  фотона

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

в котором энергия выражается в эргах, частота — в герцах, а коэффициент пропорциональности  $h$ , называемый постоянной Планка, имеет значение  $6,6256 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек.

Очень важный физический смысл лежит в основе уравнения (1.1). Хотя хорошо известно, что свет обладает волновыми свойствами и во многих случаях нужно учитывать его волновой характер, при рассмотрении атомных процессов, в которых он возникает или поглощается, его следует считать потоком энергетических пакетов, или квантов, каждый из которых имеет энергию, определяемую уравнением (1.1), в соответствии с частотой  $\nu$ . Таким образом, если атом испытывает переход, освобождающий некоторое количество энергии  $E$ , то всегда появляется один квант света с частотой  $E/h$ , а не два кванта с разными частотами и энергиями, дающими в сумме соответствующее общее количество энергии. Справедливо и обратное положение: если атом поглощает лучистую энергию и совершает переход, сопровождающийся увеличением его энергии на величину  $E$ , то будет поглощен только один квант света частоты  $E/h$ , а не два или более квантов с разными частотами, даже если энергии нескольких квантов в целом составляют  $E$ . Эти простые факты позволяют по частотам излученного или поглощенного света сделать непосредственно вывод о различии между энергетическими состояниями атома или молекулы.

### 1.1. Теория строения атомов Бора

Кульминацией развития идеи квантования до появления волновой механики была теория атома Бора. Постулируя, что угловой момент электрона, движущегося вокруг ядра, может принимать только такие значения, которые являются целыми кратными  $h/2\pi$  (а именно  $nh/2\pi$ , где  $h$  — постоянная Планка), а в остальном используя только простые соотношения из классической механики, Бор получил уравнения (1.2) и (1.3) соответственно для радиуса

Трошкин 17

и энергии электрона на его разных орбитах вокруг ядра:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (1.2)$$

$$E = -Z^2 \frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2} = -Z^2 \frac{R}{n^2} \quad (1.3)$$

В этих уравнениях  $Z$  — заряд ядра в атомных единицах ( $Z=1$  для H),  $h$  — постоянная Планка,  $e$  — заряд электрона, а  $\mu$  — приведенная масса\* электрона (почти равна  $m$  — действительной массе электрона). Число  $n$ , введенное для того, чтобы проквантовать угловой момент, называют *квантовым числом*. Множитель  $a_0$ , который представляет собой радиус наиболее стабильной орбиты ( $n=1$ ) атома водорода, называют *боровским радиусом*. Он равен 0,529 А, в атомной физике его часто используют в качестве единицы длины. Величина  $R$ , называемая *ридбергом* или *постоянной Ридберга*, как видно, является произведением основных констант.

Теория Бора находилась в замечательном согласии со многими экспериментальными фактами и впервые дала удовлетворительное объяснение линейчатых спектров атомов (ср. рис. 1.5, стр. 28). Например, при помощи уравнения (1.3) можно было легко вычислить энергию, необходимую для ионизации атома в его основном состоянии, т. е. для того, чтобы удалить электрон от протона на бесконечно большое расстояние. Эта энергия просто равна  $R$ , и на рис. 1.5 она показана стрелкой, помеченной буквой  $I$ , которая является обычным обозначением энергии ионизации. Значение, вычисленное таким образом, находится в хорошем согласии с экспериментально установленным. Более того, предполагая, что атом водорода, характеризуемый в некотором данном состоянии значением  $n$ , равным  $n'$ , может перейти в другое состояние, которое характеризуется  $n''$ , либо поглощая энергию (если  $n'' > n'$ ), либо излучая ее (если  $n'' < n'$ ), Бор смог рассчитать частоты всех линий, наблюдаемых в спектрах поглощения и излучения атома водорода, используя уравнение (1.3) с  $R$ , вычисленной по значениям фундаментальных констант, через которые выражена эта постоянная. Каждая постоянная была измерена независимо. На рис. 1.5 стрелки показывают несколько переходов, обуславливающих хорошо известные линии в спектре испускания водорода.

Как ни замечателен был успех теории Бора (которая была улучшена Зоммерфельдом так, что стало возможным рассматривать как эллиптические, так и круговые орбиты), скоро стало очевидным, что основное представление об электроны как о маленькой заряженной частице, подчиняющейся тем же законам (за исключением квантового ограничения, наложенного на его угловой момент), каким

\* Если  $M$  — масса ядра, то  $\mu = mM/(m+M)$ .



подчиняются макроскопические тела, неверно. Поэтому теоретическая физика занялась поиском новых форм механики, применимой к атомным и субатомным явлениям.

## 1.2. Начало волновой механики

Основная идея волновой механики заключается в том, что для таких малых тел, как электрон, нельзя с определенностью сказать (как это делал Бор), где оно находится в данное время и куда направляется. Можно установить только относительную *вероятность* его нахождения в том или ином месте и наличие определенного количества движения в определенный момент времени. Как может показаться на первый взгляд, это создает некоторую неопределенность, но в действительности этого вполне достаточно, чтобы рассматривать проблемы атомной и молекулярной структуры. Ограничимся только той стороной волновой механики, а именно той частью теории, которая имеет дело со *стационарными состояниями*. Стационарным состоянием является такое, которое продолжает существовать в течение длительного времени, если только оно не подвергается внешнему воздействию. Энергетические состояния атома водорода являются стационарными состояниями такой системы.

В соответствии с волновой механикой какая-либо система — атом, молекула, электрон в свободном пространстве и т. д. — описывается *функцией состояния*, или *волновой функцией*, обозначаемой  $\psi$ , которая является функцией координат всех частиц, образующих эту систему. Следовательно, величина  $\psi$  зависит только от положения всех частиц в пространстве. В дальнейшем будет обсужден физический смысл величины  $\psi$ .

Чтобы понять, почему  $\psi$  называют волновой функцией и почему волновая механика предполагает, что нельзя точно определить положение электрона, следует рассмотреть некоторые открытия в физике, которые были сделаны накануне того, как волновая механика была сформулирована физиком Эрвином Шредингером. В 1924 г. де Бройль предположил, что точно так же, как свет, который, как обычно считают, имеет волновую природу, на самом деле при определенных обстоятельствах ведет себя так, как будто он состоит из частиц (квантов, упоминавшихся выше), так и очень малые частицы, такие, как электроны, также могут обладать волновыми свойствами. На основании определенных теоретических соображений де Бройль вынужден был предположить, что с пучком электронов следует связывать длину волны, определяемую уравнением

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.4)$$

где  $h$  — снова постоянная Планка, а  $p$  — количество движения электрона в пучке, т. е. его масса, умноженная на его скорость.

Физическое подтверждение волновой природы электрона было продемонстрировано в 1927—1928 гг. Дейвиссоном, Джермером и Томсоном, которые показали, что пучок электронов может испытывать дифракцию на подходящей решетке (атомы в кристалле золота), аналогичную дифракции пучка света.

Тот факт, что системы малых частиц проявляют, по крайней мере при определенных условиях, волновые свойства, предполагает возможность описания таких систем уравнениями, подобными тем, которые, как известно, описывают другие виды волнового движения, например волны, которые распространяются вдоль колеблющейся струны, или волновое движение, приписываемое электромагнитному излучению. Действительно, можно начать с волнового уравнения, соответствующего электромагнитным волнам, и путем определенных замен превратить его в уравнение, соответствующее нашему случаю; хотя эти замены диктуются физическими причинами, они в основном произвольны и могут быть приняты только потому, что приводят к уравнению, которое, как показывает опыт, позволяет получить правильные решения физических задач. Поэтому следует принять волновое уравнение как постулат, так как у химиков основной интерес вызывает применение волнового уравнения к атомным и молекулярным системам, а не физические и математические соображения, которыми руководствовался Шредингер, впервые его предложивший.

**Волновое уравнение.** Волновое уравнение, которое применяют для расчета стационарных состояний системы, можно записать в чрезвычайно простом символическом виде:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (1.5)$$

где  $\mathcal{H}$  представляет собой определенный способ выражения общей энергии системы, а  $E$  — числовое значение этой энергии. Для всех систем, которые обычно интересуют химиков, общая энергия представляет собой просто сумму кинетической энергии  $T$  и потенциальной энергии  $V$ , т. е.

$$H = T + V \quad (1.6)$$

Это соотношение было широко использовано физиком-теоретиком Гамильтоном, и  $H$  часто называют функцией Гамильтона и соответственно  $\mathcal{H}$  *гамильтонианом системы*. В качестве примера рассмотрим модель атома водорода, предложенную Бором. Для простоты предположим, что тяжелое ядро закреплено (оно почти, но не совершенно неподвижно, когда электрон движется вокруг него).

Тогда полная кинетическая энергия  $T$  системы представляет собой просто кинетическую энергию электрона

$$T = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1.7)$$

где  $m$  — масса электрона и  $v$  — его скорость. Потенциальная энергия системы есть просто энергия, возникающая вследствие электростатического взаимодействия (гравитационные силы приблизительно в  $10^{18}$  раз меньше), и, таким образом, ее можно выразить как

$$V = -\frac{e^2}{r} \quad (1.8)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $r$  — радиус орбиты, знак минус появляется вследствие того, что заряд одной из частиц положителен (+), а другой отрицателен (—). Поэтому для атома водорода функция Гамильтона в классической (т. е. доквантовомеханической) физике равна

$$H = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1.9a)$$

По причине, которая в дальнейшем станет ясной, уравнение (1.9a) предпочтительно записать в виде

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad (1.9b)$$

где использовано понятие количества движения электрона  $p = mv$ .

Теперь для перехода от классического описания этой или какой-либо другой системы к описанию ее при помощи волновой механики необходимо взять функцию Гамильтона [уравнение (1.9b)] и произвести в ней определенные замены. Точное описание этих замен должно включать математические приемы, которые выходят за рамки данной книги, поэтому здесь будет дано их упрощенное и иллюстративное описание.

Основное правило заключается в том, что в функции Гамильтона количество движения следует заменить выражением

$$\frac{h}{2\pi i} \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1.10)$$

Таким образом, гамильтониан для атома водорода в его квантовомеханической форме  $\mathcal{H}$  следует записать в виде

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \quad (1.11)$$

Если теперь это выражение гамильтониана подставить в общее волновое уравнение [уравнение (1.5)], то получим

$$\mathcal{H}\psi = \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (1.12)$$

Это и есть волновое уравнение для атома водорода. Таким образом, до некоторой степени было показано, как оно получается, и осталось сказать о том, что оно означает и как его решать.

**Смысл волнового уравнения.** Из уравнения (1.12) следует, что нужно вторые производные функции  $\psi$  сложить и умножить на  $-\frac{h^2}{8\pi^2 m}$ , затем к этому добавить  $(-e^2/r)\psi$ , тогда получим величину, тождественную  $E\psi$ . Если найдена функция  $\psi$ , то говорят, что она является решением волнового уравнения, и ее называют *волновой функцией*. Вообще может быть несколько различных функций  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ , которые являются решениями уравнения (1.12), причем каждой соответствует свое значение энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$ .

Однако все же, чтобы знать, что «означает» волновое уравнение, необходимо установить, что «означает»  $\psi$ . Из того, что взяты вторые производные  $\psi$  относительно координат электрона  $x, y$  и  $z$ , следует, что  $\psi$  должна быть функцией трех координат. Функция  $\psi(x, y, z)$  имеет определенное значение для некоторой данной комбинации значений  $x, y$  и  $z$ , или, другими словами, в какой-либо точке пространства (если положение протона принято за начало системы координат), определяемой координатами  $x, y$  и  $z$ ,  $\psi$  имеет определенное значение.

Физический смысл этой величины заключается в том, что она связана с вероятностью нахождения электрона в данной точке. Точная форма этой связи очень проста. Вероятность  $P$  нахождения электрона в точке  $(x, y, z)$  равна

$$P = \psi(x, y, z) \psi^*(x, y, z) \quad (1.13)$$

где  $\psi^*$  представляет собой комплексносопряженную функцию  $\psi$ ; поскольку  $\psi$  может иметь и мнимые значения, то, чтобы  $P$  была действительной величиной, функцию  $\psi$  следует умножить на ее комплексносопряженную функцию. Вероятность нахождения электрона в какой-либо точке может быть большой или малой величиной или даже равной нулю, но, очевидно, не может быть мнимой. Конечно, если  $\psi$  действительная величина, то  $\psi^* = \psi$  и уравнение (1.13) просто свидетельствует о том, что вероятность равна  $\psi^2$ .

Из этого определения физического значения  $\psi$  следует, что любая такая функция должна удовлетворять перечисленным ниже требованиям

1. Она должна иметь только одно значение в каждой точке, так как, какие бы ни были значения  $x, y$  и  $z$ , должен быть лишь один определенный ответ на вопрос: «Какова вероятность того, что электрон находится в точке  $(x, y, z)$ ?»

2. Она не должна иметь значение  $\infty$  ни в одной из точек.

3. Ее абсолютные значения во всех точках должны быть такими, чтобы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z) \psi^*(x, y, z) dx dy dz = \int \psi \psi^* d\tau = 1 \quad (1.14)$$

Левое выражение уравнения (1.14) дает сумму вероятностей нахождения электрона в каждой точке по всему пространству. Так как имеется один электрон и он должен где-то находиться, общая вероятность поэтому должна быть равна единице. Срединное

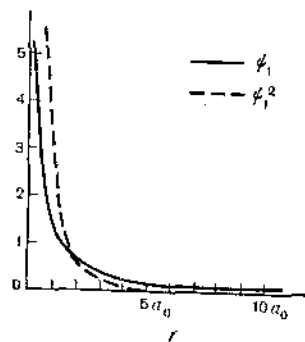


Рис. 1.1. Графики волновых функций  $\psi_1$  и  $\psi_1^2$  основного состояния атома водорода.

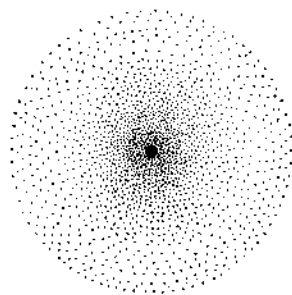


Рис. 1.2. Представление волновой функции основного состояния атома водорода.

выражение уравнения (1.14) представляет собой просто краткую форму записи левой части, в которой  $d\tau$  означает элементарный объем; интегрирование, понятно, ведется по всем координатам. Когда волновая функция удовлетворяет этому условию, она, как говорят, *нормирована*.

Если уравнение (1.12) переписать в сферических полярных координатах (см. стр. 24), его можно решить и получить набор волновых функций. Чтобы понять физический смысл  $\psi$ , исследуем теперь одну из них более детально. Для этого воспользуемся той из них, которая соответствует наиболее низкой энергии  $\psi_1$  и имеет следующий довольно простой вид:

$$\psi_1 = \frac{\exp(-r/a_0)}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}$$

Здесь  $a_0$  снова означает боровский радиус, а  $r$  — расстояние до ядра. На рис. 1.1 приведен график, соответствующий функции  $\psi_1$ , а также  $\psi_1^2$ . Следует отметить, что эти функции являются сферически симметричными, так как их значения не зависят от углов  $\theta$  и  $\phi$ . Можно убедиться в том, что  $\psi_1$  удовлетворяет ранее упомянутым

требованиям и ее можно считать волновой функцией в том смысле, что она: а) однозначна, б) никогда не является бесконечной и в) нормирована.

Другой способ представления функции  $\psi_1$  показан на рис. 1.2. Этот рисунок можно интерпретировать несколькими способами:

1. Прежде всего представим себе, что имеем очень большое число атомов водорода. В некоторый момент времени электроны в каждом атоме в общем будут находиться на разном расстоянии от ядра. Если изображения всех этих атомов наложить друг на друга, то получим картину, представленную на рис. 1.2.

2. Можно взять только один атом и наблюдать его много раз, по мере того как электрон будет менять свое положение относительно ядра. Если затенить каждую маленькую область пространства пропорционально тому, как часто находится в нем электрон, то получится картина, показанная на рис. 1.2.

3. Можно вообще отказаться от изображения электрона как крошечного твердого тела, движущегося вокруг протона, и вместо этого рассматривать его как некоторое количество отрицательного заряда и массы, которая распределена или размазана вокруг ядра в соответствии с уравнением (1.13). В этом случае рис. 1.2 представляет собой, грубо говоря, то, что можно было бы «увидеть», если бы можно было посмотреть на атом. Последняя интерпретация может представлять некоторые трудности при пользовании ею, но, несомненно, она наиболее полезна.

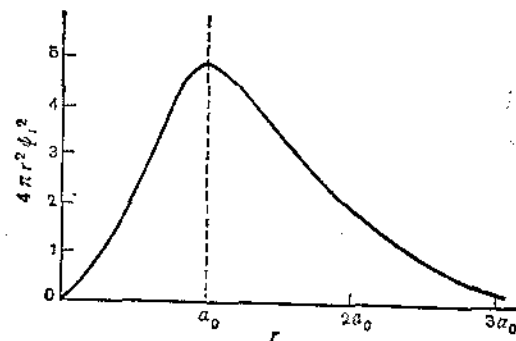


Рис. 1.3. Функция плотности вероятности  $4\pi r^2 \psi_1^2$  орбитали основного состояния атома водорода.

Посмотрим теперь, как можно квантовомеханическую картину основного состояния с размазанным электроном сопоставить с картиной, предложенной Бором. Предположим, что рассматриваемое пространство вокруг ядра разделено на бесконечное число бесконечно малых тонких концентрических сферических оболочек, и

зададим вопрос, какова вероятность того, что электрон будет находиться в каждой из них. Общий объем такой оболочки толщиной  $\Delta r$  равен  $4\pi r^2 \Delta r$ , и общая вероятность нахождения электрона в этом объеме составляет  $4\pi r^2 \Delta r \psi^2$ . На рис. 1.3 построен график зависимости величины  $4\pi r^2 \psi^2$  относительно  $r$ . Максимум кривой лежит при значении  $r$ , равном  $a_0$ . Величина  $a_0$ , как уже было сказано, называется радиусом Бора, так как это есть радиус орбиты борковского атома водорода, которой соответствует наименьшее количество энергии электрона. Таким образом, если модель Бора для атома водорода позволяет заключить, что в основном состоянии электрон *всегда* должен вращаться вокруг протона по круговому пути с радиусом, точно равным  $a_0$ , то волновая механика свидетельствует только о том, что это *наиболее вероятный* радиус.

### 1.3. Атом водорода

Все методы рассмотрения электронных структур атомов начинаются с решения волнового уравнения для простейшего из всех атомов — атома водорода, однако на последующих стадиях они

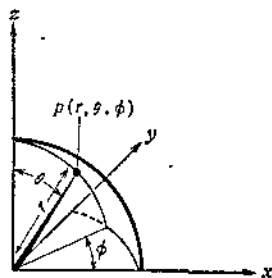


Рис. 1.4. Система полярных координат.

могут усложниться. Когда волновое уравнение для атома водорода (1.12) выражено в сферических полярных координатах  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$ , которые являются координатами, связанными с декартовыми координатами  $x$ ,  $y$  и  $z$  так, как показано на рис. 1.4, оно приобретает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1.15)$$

Решение волнового уравнения для атома водорода. Чтобы решить уравнение (1.15), можно искать решение общего вида

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

в котором  $\psi$ , являющаяся функцией всех трех координат:  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$ , представлена как произведение  $R(r)$  — функции только от  $r$ ;  $\Theta(\theta)$  — функции только от  $\theta$  и  $\Phi(\phi)$  — функции только от  $\phi$ . Если подставить это выражение в уравнение (1.15) и по-другому записать его, то получим \*

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) r^2 = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \quad (1.16)$$

Теперь левая половина уравнения (1.16) зависит только от  $r$ , в то время как правая половина зависит только от  $\theta$  и  $\phi$ . Следовательно, чтобы уравнение (1.16) было справедливо для всех значений  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$ , левая и правая части его порознь должны быть равны некоторой постоянной  $\lambda$ . Таким образом, сделав небольшие преобразования, запишем

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \quad (1.17)$$

и

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 \quad (1.18)$$

Рассмотрение уравнения (1.17) показывает, что по тем же соображениям, по которым уравнение (1.16) было разделено на уравнения (1.17) и (1.18), уравнение (1.17) можно расчленить на уравнения (1.19) и (1.20):

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = m^2 \quad (1.19)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi \quad (1.20)$$

где  $m$  — некоторая постоянная. Итак, имеем три разных уравнения [(1.18), (1.19) и (1.20)], решение которых покажет форму зависимости волновых функций атома водорода от координат  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$  соответственно.

Можно начать с решения уравнения (1.20). Легко убедиться, что единственными решениями, которые удовлетворяют требова-

\* В уравнении (1.16) масса электрона обозначена как приведенная масса через  $\mu$ , в то время как ранее в уравнении (1.15) она была обозначена через  $m$ . — Прим. ред.

ниям, предъявляемым к волновым функциям, являются

$$\Phi = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi) \quad (1.21)$$

где  $m$  должно быть положительным или отрицательным целым числом, следовательно,  $m$  является квантовым числом. Решение уравнения (1.19) довольно сложно, если его записать в общем виде, однако здесь оно не будет приведено. Наиболее важный момент заключается в том, что это решение, т. е. различные значения  $\Phi$ , являются функциями квантовых чисел  $l$  и  $m$ .  $l$  может принимать только положительные целочисленные значения, а  $m$  может принимать любые целочисленные значения, от  $-l$  до  $+l$ , для какого-либо данного значения  $l$

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$m = l, (l-1), (l-2), \dots, 0, -1, \dots, -l$$

Наконец, если решить уравнения (1.18), имея в виду квантовое число  $l$ , которое связано с  $\lambda$  выражением  $\lambda = l(l+1)$ , то можно получить набор радиальных волновых функций. При этом можно найти следующее выражение для энергии системы:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \quad (1.22)$$

где  $n$  — еще одно квантовое число, которое может принимать любые положительные целые значения от 1 до  $\infty$ . Кроме того, значения, которые может принимать  $l$ , связаны со значением  $n$  таким образом, что

$$l = (n-1), (n-2), \dots, 0$$

Следует отметить, что энергия атома водорода, как было найдено, зависит только от квантового числа  $n$ , которое называется *главным квантовым числом*.

**Орбитали атома водорода.** Теперь рассмотрим некоторые волновые функции, являющиеся решениями уравнения (1.15), в частности первые четырнадцать из них, в порядке возрастания энергии. Эти функции, которые обычно называют *орбиталями*, описывают пространственное распределение электронной плотности вокруг ядра. Каждая из них однозначно определяется своими квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m$ . В табл. 1.1 приведены эти орбитали для *водородоподобного атома*, т. е. для одноэлектронного атома с зарядом ядра  $Z$  электронных единиц. Сам атом водорода представляет собой частный случай, когда  $Z=1$ , другими водородоподобными атомами являются  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{C}^{5+}$ ,  $\text{F}^{8+}$  и т. д. В табл. 1.1 приведены также общие обозначения этих орбиталей, каждое из которых состоит из числа

Таблица 1.1

Орбитали водородоподобного атома

Квантовые числа			Общие обозначения	Радиальная волновая функция <sup>a</sup>	Угловая волновая функция	Общепринятые обозначения
$n$	$l$	$m$				
1	0	0	1s	$2(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho}$	$(2/\pi)^{-1/2}$	1s
2	0	0	2s	$2^{-3/2} (Z/a_0)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$	$(2/\pi)^{-1/2}$	2s
2	1	0	2p	$2^{-1} 6^{-1/2} (Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$2^{-1} 3^{1/2} \pi^{-1/2} \cos \theta$	2p <sub>z</sub>
2	1	1		$\rho e^{-\rho/2}$	$\{2^{-1} 3^{1/2} \pi^{-1/2} \sin \theta \cos \varphi\}$	2p <sub>x</sub>
2	1	-1		$\rho e^{-\rho/2}$	$\{2^{-1} 3^{1/2} \pi^{-1/2} \sin \theta \sin \varphi\}$	2p <sub>y</sub>
3	0	0	3s	$2 \cdot 81^{-1/2} 3^{-1/2} (Z/a_0)^{3/2} (27-18\rho+2\rho^2) e^{-\rho/3}$	$(2/\pi)^{-1/2}$	3s
3	1	0	3p	$4 \cdot 81^{-1/2} 6^{-1/2} (Z/a_0)^{3/2} (6\rho-\rho^2) e^{-\rho/3}$	$2^{-1} 3^{1/2} \pi^{-1/2} \cos \theta$	3p <sub>z</sub>
3	1	1		$\rho^2 e^{-\rho/3}$	$\{2^{-1} 3^{1/2} \pi^{-1/2} \sin \theta \cos \varphi\}$	3p <sub>x</sub>
3	1	-1		$\rho^2 e^{-\rho/3}$	$\{2^{-1} 3^{1/2} \pi^{-1/2} \sin \theta \sin \varphi\}$	3p <sub>y</sub>
3	2	0	3d	$4 \cdot 81^{-1/2} 30^{-1/2} (Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$4^{-1} 5^{1/2} \pi^{-1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>
3	2	1		$\rho^3 e^{-\rho/3}$	$\{2^{-1} 3^{1/2} 30^{1/2} \pi^{-1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi\}$	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>
3	2	-1		$\rho^3 e^{-\rho/3}$	$\{2^{-1} 3^{1/2} 30^{1/2} \pi^{-1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi\}$	3d <sub>yz</sub>
3	2	2		$\rho^4 e^{-\rho/3}$	$\{4^{-1} 15^{1/2} \pi^{-1/2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi\}$	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>
3	2	-2		$\rho^4 e^{-\rho/3}$	$\{4^{-1} 15^{1/2} \pi^{-1/2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi\}$	3d <sub>xy</sub>

<sup>a</sup>  $\rho = Zr/a_0$ ,  $Z$  — заряд ядра

и буквы. Число представляет собой главное квантовое число. Буквы соответствуют значениям  $l$  следующим образом:

$$l=0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h$$

Первые четыре буквы выбраны произвольно по историческим причинам, а следующие за  $f$  идут в алфавитном порядке. Отметим, что общее обозначение не различает орбитали с одинаковыми  $n$  и  $l$ , но отличающимися  $m$ . Обсудим теперь обозначения для выяснения различий между каждой из трех  $p$ - или пяти  $d$ -орбиталями.

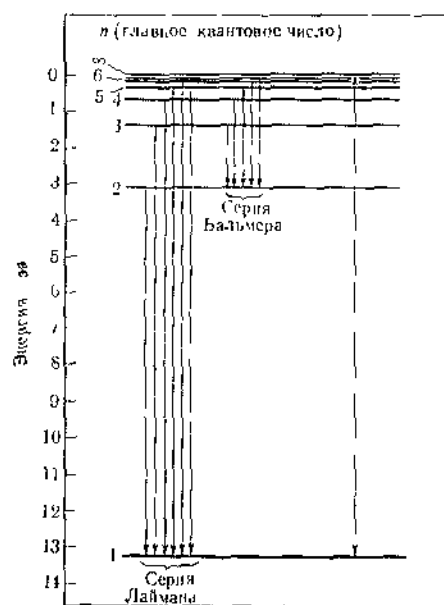


Рис. 1.5. Упрощенная диаграмма энергетических уровней атома водорода представляющая некоторые спектральные серии.

Каждое из трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ , которые появились при решении волнового уравнения, имеет свой собственный физический смысл.

Как было показано в уравнении (1.22), квантовое число  $n$  дает меру энергии электрона на какой-либо орбитали. Несколько нечетко, но довольно обычно говорят об энергии орбитали. Орбиталь с самым малым значением  $n$  ( $n=1$ ) имеет самую низкую, т. е. наиболее отрицательную энергию. По мере того как возрастает  $n$ , растут и энергии орбиталей, причем они становятся менее отрицательными. В предельном случае, при  $n=\infty$ , энергия становится равной

нулю, и, следовательно, электрон не связан более с ядром. Выше существует область непрерывных значений энергии, называемая *континуумом*, в которой электрон имеет нулевую энергию связи и некоторую произвольную величину кинетической энергии. Разность в энергиях между состояниями с  $n=1$  и  $n=\infty$  представляет собой энергию ионизации атома. Переход атома из серии возбужденных состояний в одно, обычно с более низкой энергией, обуславливает различные серии спектральных линий испускания. Рис. 1.5 соответствует этим соотношениям между энергиями.

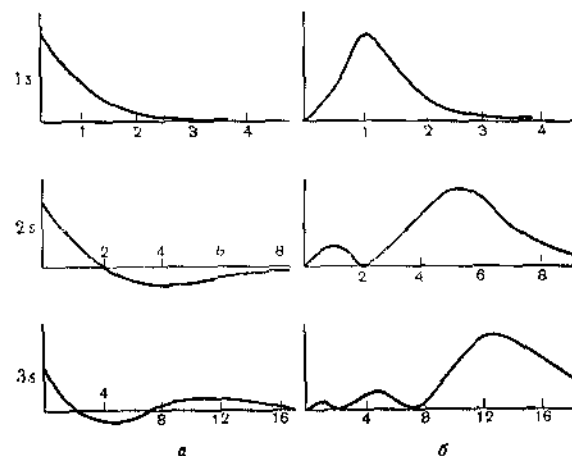


Рис. 1.6. а — график зависимости радиальной волновой функции  $R$  от  $r/a_0$ ; б — график зависимости функции распределения вероятности  $4\pi r^2 \psi^2$  от  $r/a_0$ . Ординаты приведены лишь в относительных величинах, следует обратить внимание на различные шкалы абсцисс.

Квантовое число  $n$  является также мерой среднего радиального расстояния электронной плотности от ядра, как это показано на рис. 1.6.

Квантовое число  $l$  можно рассматривать как меру *классического* *углового* момента электрона, хотя в волновой механике это понятие физически не определено, так как электрон не рассматривается как дискретная частица с определенным положением в пространстве и скоростью. Действительная величина орбитального углового момента равна  $\sqrt{l(l+1)} \hbar/2\pi$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка. Для удобства  $\hbar/2\pi$  часто принимают за единицу углового момента. Таким образом, можно сказать, что для  $s$  электронов угловой момент равен нулю, для  $p$  электронов ( $l=1$ ) равен  $\sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}$  единиц, для  $d$  электронов ( $l=2$ ) равен  $\sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6}$  единиц и т. д.

Квантовое число  $m$  указывает на то, как орбитальный угловой момент ориентируется относительно некоторого фиксированного направления. По соображениям, которые станут понятными из дальнейшего, впредь будем пользоваться обозначением  $m_l$ . Правило, по которому  $m_l$  может принимать только значения  $l, l-1, \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$ , гласит, что вектор, представляющий собой орбитальный угловой момент, может быть направлен только так, чтобы его компонента вдоль данного направления имела величину, определяемую числом  $m_l$ . И действительно, можно считать, что вектор углового момента прецессирует вокруг исходного направления и описывает конус с высотой  $m_l$ , как это показано на рис. 1.7 для  $p$ -орбитали.

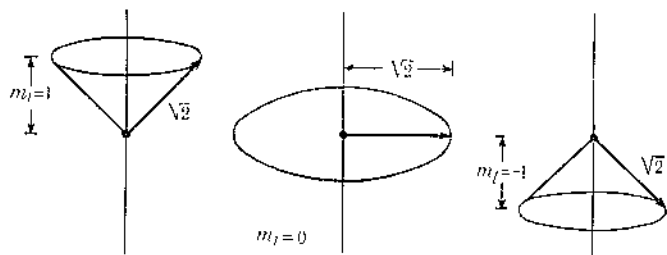


Рис. 1.7. Три проекции вектора углового момента длиной  $\sqrt{l(l+1)} = \sqrt{2}$  для  $p$ -орбиталей, которые дают значения  $m_l$ , равные 1, 0, -1.

Теперь рассмотрим детально пространственную форму  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей. Форма каждой орбитали определяется как радиальной, так и угловой частью волновой функции. Рис. 1.6, а показывает радиальные части первых трех  $s$ -орбиталей. Отметим, что  $1s$ -функция никогда не пересекает нулевую линию, в то время как  $2s$ -функция пересекает ее один раз, а  $3s$ -функция пересекает дважды.

Для  $p$ - и  $d$ -орбиталей картины похожи: первая такая орбиталь ( $2p$ -,  $3d$ -) имеет радиальную функцию, которая никогда не пересекает нулевую линию, вторая орбиталь каждого типа ( $3p$ -,  $4d$ -) имеет радиальную функцию, которая пересекает нулевую линию один раз, и т. д. На рис. 1.6, б видно, как изменяется электронная плотность с расстоянием от ядра. Изображенные функции пропорциональны  $r^2\psi^2$ . Очевидно, всякий раз, когда сами волновые функции пересекают нулевую линию, радиальная функция электронной плотности должна достигать нуля. Однако угловые части волновых функций более важны и интересны, и они будут рассмотрены для каждого из трех типов орбиталей.

**s-Орбитали.** Рассмотрим сначала  $s$ -орбитали. Следует отметить, что лишь одна  $s$ -орбиталь существует в каждом электронном слое, т. е. в каждой группе орбиталей с одинаковым главным квантовым

числом. Из табл. 1.1 можно сделать вывод, что все  $s$ -орбитали сферически симметричны, так как все они имеют волновую функцию, которая не зависит от углов  $\theta$  и  $\phi$ . Радиальная зависимость первых трех  $s$ -орбиталей показана на рис. 1.6.

Наиболее важные свойства этих графиков следующие:

1. Число узлов. Узловыми поверхностями являются поверхности, на которых  $\psi$  и, следовательно,  $\psi^2$  становятся равными 0. Для  $s$ -орбиталей число этих радиальных узловых поверхностей всегда равно  $(n-1)$  и они сферические.

2. Электронная плотность концентрируется на все большем расстоянии по мере того, как значение  $n$  растет, и обычно радиальная функция плотности имеет самое большое значение за последней узловой поверхностью.

Другое простое и обычно используемое представление пространственных свойств орбиталей показано на рис. 1.8. Эти пространственные изображения построены так, что внутри сферы сконцентрирована большая часть ( $\sim 90\%$ ) электронной плотности. Указывается также знак волновой функции. Изображение  $s$ -орбиталей в действительности верно по знаку только для  $1s$ -орбитали, так как для всех других  $s$ -орбиталей существуют концентрические сферические поверхности, на которых знак меняется, причем он всегда положителен в самой внутренней области. Однако главная цель указания знаков на таких диаграммах — показать, как меняется знак в зависимости от угла, а для всех  $s$ -орбиталей знак не зависит от угла.

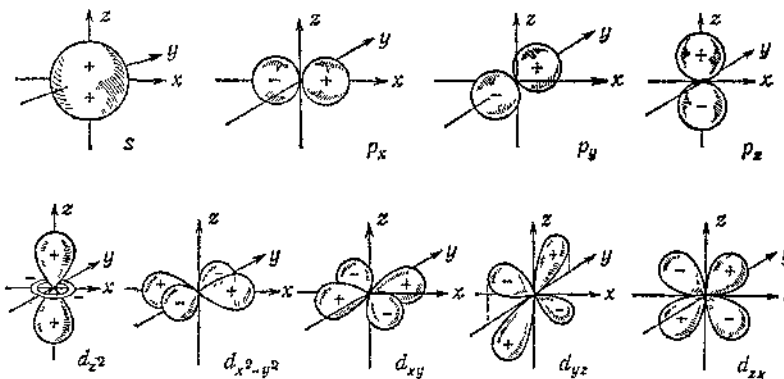


Рис. 1.8. Схемы пространственного расположения  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -атомных орбиталей.

**p-Орбитали.** Начиная с  $n=2$ , каждый электронный слой имеет три  $p$ -орбитали. Из табл. 1.1 видно, что они зависят от углов  $\theta$  и  $\phi$  и, таким образом, не являются сферически симметричными. Три  $p$ -орбитали в каждой системе подразделяются на  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ . Рассмотрим сначала  $2p_z$ -орбиталь. Она полностью симметрична

относительно оси  $z$ , не имеет радиальных узловых поверхностей и выглядит приблизительно так, как показано на рис. 1.8. Следует отметить, что знаки двух лепестков различны.  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали имеют такие же радиальные функции, как и  $p_z$ -орбиталь. Как легко можно показать, исследуя угловые волновые функции табл. 1.1, они имеют форму, приведенную на рис. 1.8. Назначение скобок в таблице — показать, что  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали не идентичны  $\psi_{2,1,1}$  и  $\psi_{2,1,-1}$  соответственно. Эти две волновые  $\psi$ -функции являются на самом деле комплексными, но соответствующим образом нормированные сумма и разность дают действительные функции, называемые  $p_x$  и  $p_y$ . Отметим, что знаки строго правильны только для  $2p$ -орбиталей, для которых нет никаких радиальных узловых поверхностей и весь лепесток имеет один и тот же знак. Для любой  $p$ -орбитали, однако, справедливо положение о том, что для данного радиуса знаки двух лепестков противоположны.

**d-Орбитали.** Начиная с  $n=3$ , каждый электронный слой имеет набор из пяти  $d$ -орбиталей. Все  $d$ -орбитали данного ряда имеют одинаковую радиальную зависимость и существенно различаются по угловому распределению. Пространственные изображения на рис. 1.8 получены построением волновых функций табл. 1.1. Отметим следующие свойства  $d$ -орбиталей:

1.  $d_{z^2}$ -Орбиталь симметрична относительно оси  $z$ .
2.  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ - и  $d_{xz}$ -Орбитали совершенно подобны, за исключением того, что они лежат соответственно в плоскостях  $xy$ ,  $yz$  и  $xz$ .
3.  $d_{x^2-y^2}$ -Орбиталь совершенно подобна  $d_{xy}$ -орбитали, за исключением того, что она повернута на  $45^\circ$  вокруг оси  $z$ , так что ее лепестки направлены вдоль осей  $x$  и  $y$ .

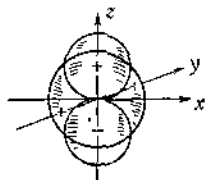


Рис. 1.9. Схема полного внутреннего перекрывания  $s$ - и  $p$ -орбиталей.

Теперь, когда обсужден весь набор орбиталей атома водорода и довольно подробно рассмотрены орбитали с малыми значениями главного квантового числа, можно отметить одно важное свойство этих орбиталей, которое будет использовано позже. Это свойство называется *ортогональностью*: оно означает, что полное перекрывание между любыми двумя орбиталями точно равно нулю. Это можно легко понять, взглянув на рис. 1.8. Так, если начертить  $1s$ - и  $2p_z$ -орбитали в одной системе координат (рис. 1.9), то станет

ясно, что области пространства, в которых два лепестка  $p$ -орбитали перекрывают  $s$ -орбиталь, в точности равны, а знаки этих двух перекрываний противоположны, так что общее перекрывание равно нулю. Эту ортогональность можно выразить математически следующим образом:

$$\int \psi_s \psi_p d\tau = 0 \quad (1.23)$$

#### 1.4. Спин электрона

Электрон обладает собственным угловым моментом, называемым спином. Эксперимент показывает, что величина углового момента (также в единицах  $\hbar/2\pi$ ) определяется выражением  $\sqrt{s(s+1)}$ , где  $s$  — спиновое квантовое число, которое имеет значение  $1/2$ . Спин должен быть направлен так, чтобы давать компоненты  $1/2$  или  $-1/2$ . Подобно  $m_l$ , здесь тоже вводят квантовое число  $m_s$  и считают, что его значения ограничиваются числами  $\pm 1/2$ . Поэтому, чтобы полностью определить состояние электрона в атоме, в дополнение к квантовым числам  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  необходимо указывать и значение  $m_s$ .

Спин электрона, который соответствует классическому представлению о вращении сферического электрона вокруг оси, проходящей через его центр, создает его собственный магнитный момент. Направление этого момента совпадает с направлением вектора  $m_s$ . Таким образом, всякий раз, когда есть два электрона с разными значениями  $m_s$ , их магнитные моменты направлены противоположно и взаимно компенсируют друг друга. Однако всякий электрон, который не может быть сопоставлен с другим электроном, имеющим противоположное значение  $m_s$ , дает вклад в магнитный момент атома или молекулы, в состав которых он входит.

Эта тема позже будет обсуждена более детально (см. гл. 25), но до тех пор достаточно просто знать, что магнитные моменты атомов и молекул, имеющих неспаренные электроны, пропорциональны числу неспаренных электронов.

Если один электрон занимает  $p$ ,  $d$  или более высокую орбиталь, существует и орбитальный и спиновый угловые моменты и, согласно правилам волновой механики, эти моменты могут складываться двойным образом, давая общий угловой момент  $\sqrt{j(j+1)}$ . Квантовое число  $j$  может быть равно либо  $l+s$ , либо  $l-s$ , т. е.  $j$  оказывается равным  $l \pm 1/2$ . Энергия атома различна для двух разных значений  $j$ .



### 1.5. Принцип исключения

После того как рассмотрены все квантовые числа, необходимые для характеристики состояния электрона в атоме водорода, разберем теперь электронную структуру атомов с двумя или более электронами. Однако прежде всего нужно ввести еще одно ограничение в поведение электронов, названное по имени физика Вольфганга Паули (который первым открыл и сформулировал это ограничение) *принципом исключения* или *запретом Паули*. Его можно изложить по-разному, но для наших целей полезна следующая формулировка: *в одном атоме не могут быть электроны, имеющие одинаковые наборы квантовых чисел*.

### 1.6. Принципы построения: конфигурации многоэлектронных атомов

Под термином *конфигурация атома* подразумевается распределение электронов по разным орбиталям. Принцип построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов состоит в добавлении протонов и электронов к атому водорода. В простейшем виде этот принцип утверждает, что электроны в многоэлектронном атоме следует размещать в системе орбиталей, формально тех же, что и орбитали водорода, заполняя их в порядке уменьшения стабильности с учетом принципа исключения (запрета Паули). Порядок энергии орбиталей в многоэлектронном атоме отчасти тот же, что и у орбиталей водорода, но в действительности все же наблюдаются отличия, которые будут рассмотрены ниже. Допуская, что многоэлектронный атом имеет набор орбиталей, соответствующих водородным орбиталям, на самом деле предполагают, что отдельный электрон не взаимодействует с другими электронами, а ведет себя так, как если бы существовал лишь только он один. Это предположение вполне удовлетворительно, за исключением того что каждый электрон будет стремиться несколько изменить то действие, которое электростатическое поле ядра оказывает на все другие электроны. Дальнейшее обсуждение этого вопроса приведено в разд. 1.10.

Основное состояние атома водорода можно обозначить как  $1s$ , а это значит, что один электрон занимает  $1s$ -орбиталь. В таком случае не указывают спин этого электрона, поскольку он не влияет на энергию, и, поскольку существует только один электрон, нет необходимости принимать во внимание принцип Паули. Действительно, в большом числе атомов водорода в свободном пространстве половина значений  $m_s$  равна  $+1/2$ , а другая половина  $-1/2$ . Следующий атом в порядке возрастания атомного номера — гелий,

имеющий два электрона. Его электронная структура получается следующим образом: если начать с ядра  $\text{He}^{2+}$  и добавить один электрон, то получится водородоподобный атом  $\text{He}^+$  и электрон займет  $1s$ -орбиталь. Ему можно приписать квантовые числа  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m_l=0$ ,  $m_s=+1/2$ , причем выбор  $m_s=+1/2$  является произвольным. Куда направится теперь второй электрон в процессе  $\text{He}^+ + e = \text{He}$ ? Орбиталь  $1s$  является все еще наиболее стабильной, так что электрон стремится на эту орбиталь, поскольку это можно сделать, не нарушая принцип исключения. Второй электрон имеет квантовые числа  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m_l=0$ ,  $m_s=-1/2$ . Этот набор отличается от первого только знаком спина, так что оба электрона в атоме гелия в основном состоянии являются  $1s$ -электронами. Эта электронная конфигурация обозначается как  $1s^2$ , причем верхний индекс указывает число электронов определенного типа. Спины двух электронов, как говорят, *спарены*. Атом не является парамагнитным.

Таким образом, при конфигурации  $1s^2$  первый электронный слой заполнен. При переходе к атому лития, имеющему три электрона, первые два электрона размещаются так, что придают  $\text{Li}^+$  конфигурацию  $1s^2$ , а третий занимает следующую наиболее стабильную орбиталь, а именно  $2s$ -орбиталь. Следовательно, электронная конфигурация лития  $1s^2 2s$ . Ранее уже отмечалось, что в атоме водорода энергии орбиталей возрастают с возрастанием  $n$ . В то время как в атоме водорода нет различия в энергиях  $ns$ - и  $np$ -уровней, во всех многоэлектронных атомах, несомненно, существует разница между ними в пользу  $ns$ -уровней (см. ниже). Вот почему третий электрон  $\text{Li}$  должен быть отнесен скорее к  $2s$ -, чем к  $2p$ -уровню. Атом бериллия, у которого четыре электрона, имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2$  и спины всех электронов спарены. У атома бора, который имеет пять электронов, должна возникнуть конфигурация  $1s^2 2s^2 2p$  и должен существовать один неспаренный спин, обусловленный  $2p$ -электроном.

При переходе к углероду, атом которого имеет шесть электронов, можно довольно легко установить, что электронная конфигурация его основного состояния должна быть  $1s^2 2s^2 2p^2$ , но пока нет никаких оснований решать, будут ли спины двух  $2p$ -электронов спарены или нет. По принципу исключения спаривания не требуется, так как два электрона, которые имеют  $n=2$ ,  $l=1$ , могут иметь один и тот же спин и различаться значениями  $m_l$ . Ответ на этот вопрос дается правилом, называемым первым правилом Хунда, которое детальнее будет рассмотрено ниже (стр. 45). Можно изложить смысл этого правила в форме, особенно удобной для данных целей, а именно: пока позволяет принцип исключения, электроны с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  будут иметь одинаковые значения  $m_s$ , обязательно занимая орбитали с разными значениями  $m_l$ . Следовательно, наблюдаемая для углерода особая конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^2$

есть конфигурация, при которой две  $p$ -орбитали различны и атом парамагнитен, что соответствует наличию двух неспаренных спинов электронов. Аналогично у атома азота конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^3$  и электроны распределены по трем  $2p$ -орбиталям с одинаковыми значениями  $m_l$ .

В случае кислорода к атому добавляется четвертый  $2p$ -электрон и он должен вступить на уже занятую  $2p$ -орбиталь. В таком случае его квантовые числа  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  будут такими же, как и квантовые числа электрона, уже занимающего эту орбиталь, так что эти два электрона должны иметь противоположно направленные спины. Следовательно, атому кислорода присущ парамагнетизм, соответствующий двум неспаренным спинам. Атом фтора имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^5$  и только один неспаренный электронный спин. Неон имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6$ , и его атом не парамагнитен. Теперь все орбитали первого и второго электронных слоев заполнены.

Так же как у водорода, следующие после  $2s$ - и  $2p$ -уровней наиболее стабильные орбитали —  $3s$  и  $3p$ . Следовательно, начиная с натрия ( $Z=11$ ) и до аргона ( $Z=18$ ) добавляется восемь электронов совершенно аналогично заполнению второго слоя. Но дальше система уровней все больше отличается от системы уровней для водорода. Можно было ожидать, что калий, имеющий  $Z=19$ , будет иметь конфигурацию  $[Ar] 3d$ , где  $[Ar]$  представляет собой электронный остов с конфигурацией аргона, т. е.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . В действительности конфигурация калия  $[Ar] 4s$ . Чтобы понять это отклонение от конфигурации водорода, а также и общее правило, что  $E_{ns} < E_{np}$ , остановимся и рассмотрим более детально предположение (подразумеваемое при построении), что многоэлектронный атом должен иметь набор орбиталей, формально похожих на орбитали водородоподобного одноэлектронного атома.

В водороде или водородоподобном атоме энергия электрона на данной орбитали зависит только от величины  $Z/n^2$  или, для данного атома, от квантового числа  $n$  [см. уравнение (1.22)]. Таким образом, например  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -орбитали должны иметь одинаковую энергию. (В действительности есть небольшое различие, обусловленное эффектами более высокого порядка.) Электрон на одной из этих орбиталей в атоме водорода испытывает влияние точно одного положительного заряда ядра. Далее; в атоме натрия электрон на  $3s$ -орбитали испытывает влияние большего заряда ядра. Если бы  $3s$ -электрон находился все время в области, расположенной полностью вне областей, занимаемых электронами неоновостова, то тогда заряд ядра  $+11$  должен был бы экранироваться зарядом неоновостова  $-10$  и  $3s$ -электрон испытывал бы общий заряд ядра, равный точно  $+1$ . Однако этого не происходит, так как  $3s$ -волновая функция имеет конечное значение даже непосредственно у ядра (рис. 1.6) где электрон подвергается воздействию полного

заряда ядра. На рис. 1.10 показано, как  $3s$ -электрон натрия *проникает* внутрь неоновостова. Заряд ядра вместо того, чтобы экранироваться полностью, так что его *эффективный заряд*  $Z^*$  равнялся бы 1, фактически экранируется частично и эффективный заряд ядра равен  $\sim 2$ . Далее,  $3p$ -орбиталь также частично проникает внутрь, но не настолько, насколько  $3s$ -орбиталь; следовательно, она испытывает влияние эффективного заряда ядра по величине, лежащей между 1 и 2.  $3d$ -Орбиталь практически не проникает внутрь остова, и  $Z^*$  для нее очень близок к единице. Таким образом, когда неоновый остов заполнен, имеет место значительное различие в энергиях этих орбиталей, так что порядок их стабильности следующий:  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ .

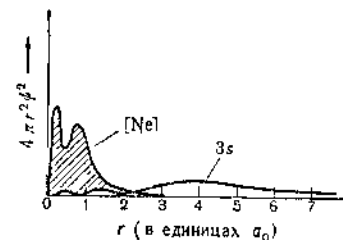


Рис. 1.10. Проникание  $3s$ -орбитали в неоновый электронный остов ( $[Ne]$ ) атома натрия.

В последовательности элементов в области аргона и калия влияние экранирования внутренних, заполненных орбиталей таково, что  $4s$ -орбиталь менее экранирована, чем  $3d$ -орбитали, и поэтому более стабильна, тогда как  $4p$ -орбитали обычно экранированы не только сильнее, чем  $4s$ -, но и сильнее, чем  $3d$ -орбитали. Таким образом, последовательность энергий такова:  $3s$ ,  $3p$ ,  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$ . Аналогично  $5s$ -орбиталь, следующая за  $4p$ -орбиталью, стабильнее, чем  $4d$ . Далее, в четвертом слое имеются  $f$ -орбитали. Однако они не следуют за  $4d$ -орбиталями. Вместо этого опять, главным образом вследствие различия в степени проникания в остов атома, они менее стабильны, чем  $5p$ - и  $6s$ -орбитали.

Укажем теперь полный перечень орбиталей нейтральных атомов в том порядке, в котором они заполняются:  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$ ,  $5s$ ,  $4d$ ,  $5p$ ,  $6s$ ,  $4f$ ,  $5d$ ,  $6p$ ,  $7s$ ,  $6d \sim 5f \dots$

Электронные структуры большинства известных атомов можно составить, используя этот порядок и принципы, обсуждавшиеся выше. Есть некоторые незначительные аномалии, которые будут отмечены в соответствующих местах текста. Полный перечень элементов и их электронных конфигураций в основном состоянии приведен на первом форзаце книги.

### 1.7. Периодическая таблица

Название «периодическая таблица», возможно, является неподходящим, так как были предложены буквально сотни разных видов периодических таблиц элементов. Первые из них появились задолго до возникновения современной теории атомной структуры и были основаны на сравнении химических свойств элементов. Менделеев был первым, кто разработал таблицу, в основном похожую на таблицы, используемые в наши дни. Общий, современный «расширенный» вид таблицы можно найти на втором форзаце книги.

Вертикальные ряды в таблице называют *группами*, горизонтальные *периодами*. Некоторые группы приобрели тривиальные названия, употребление которых очень распространено. Элементы группы Ia (за исключением водорода) называют *щелочными металлами*. Группа IIa состоит из *щелочноземельных металлов*, группа Ib — из *благородных металлов*. Элементы группы VIIb — *галогены*. Элементы нулевой группы называют *инертными газами*, хотя также встречаются выражения «редкие газы» или «благородные газы». Элементы группы VIb иногда называют *халькогенами*.

Принципиальной основой, избранной Менделеевым для классификации элементов по группам, было сходство их валентности. Это сходство теперь можно объяснить с точки зрения электронной структуры атомов. Можно понять также, почему металлы Ag, Cu и Au, формально подобные металлам Li, Na, K, Rb и Cs тем, что все они имеют стабильные состояния окисления +I, не очень похожи на эти элементы. В группе Li имеется один валентный электрон вне очень устойчивого остова атома инертного газа, в то время как в атоме элемента группы Cu под внешним электроном находится заполненный *d*-подуровень, который не особенно сопротивляется потере электронов и является довольно рыхлым и деформируемым. Можно также понять, почему формальное сходство окислительных состояний элементов с частично заполненными *d*-подуровнями с окислительными состояниями атомов, которые имеют только *s*- и *p*-электроны во внешних уровнях, в действительности является только формальным. Несомненно, N и V не имеют подлинного химического сходства. В современных типах периодической таблицы элементы, у атомов которых заполняются *d*- и *f*-подуровни, называют *переходными элементами*; их помещают отдельно от *непереходных элементов*. Последовательности элементов Li—Ne и Na—Ar называют соответственно первым и вторым малыми периодами. Ряды Sc—Ni, Y—Pd и La—Pt (за исключением четырнадцати элементов, следующих непосредственно за La) называют соответственно первым, вторым и третьим рядами переходных элементов. Четырнадцать элементов, Ce—Lu, у которых заполняются *4f*-орбитали,

называют *редкоземельными* элементами или *лантанидами* (поскольку *4f*-электроны оказывают очень небольшое влияние на их химические свойства, все они химически подобны). Элементы ряда Th до элемента 104\* называют *актинидами*, хотя в целом их сходство с актинием не так велико, как у лантана с лантанидами. Переходные элементы, у которых заполняются *d*-подуровни, иногда называют «*d*-элементами». Лантаниды и актиниды соответственно называют «*f*-элементами».

### 1.8. Состояния, определяемые из электронных конфигураций

В общем данная электронная конфигурация соответствует не единственному *состоянию* атома или иона. Будем считать, что состояние характеризуется определенными значениями: 1) энергии, 2) орбитального углового момента и 3) спинового углового момента. Охарактеризованное таким образом состояние соответствует *мультиплету* в спектроскопии. Термин «мультиплет» употребляют потому, что существует ряд компонент одного состояния, которые обычно отличаются по энергиям гораздо меньше, чем одно такое состояние отличается от другого. Эти компоненты состояния, или мультиплеты, имеют разные значения полного углового момента, что является результатом сложения орбитального и спинового угловых моментов. Итак, три характеристические величины состояния системы имеют некоторые значения, которые определяются таким методом, при котором каждая из трех величин, соответствующая отдельным электронам, складывается и дает результирующее значение для всей группы электронов. Даже в простейших случаях это сложная проблема, которую нельзя решить совершенно строго. Однако экспериментально найдено, что для более легких атомов (приблизительно вплоть до лантанидов) природа следует схеме, которую можно составить на достаточно высоком уровне приближения, пользуясь рядом сравнительно простых правил. Этот ряд правил называется схемой Расселла — Саундерса или схемой *LS*-взаимодействия и является темой данного раздела.

Состояние каждого электрона в атоме характеризуется набором квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ , причем три последних имеют особое значение. Точно так же как  $l$  в виде  $\sqrt{l(l+1)}$  определяет орбитальный угловой момент одного электрона, введено квантовое число  $L$ , которое в виде  $\sqrt{L(L+1)}$  дает общий орбитальный угловой момент атома. Обозначение  $M_L$  используют, чтобы представить компоненты  $L$  вдоль некоторого заданного направления аналогично обозна-

\* Cu — курчатовий. — Прим. ред.

чению  $m_l$  для данного электрона. Точно так же используют квантовое число  $S$  для обозначения общего спинового углового момента электронов, равного  $\sqrt{S(S+1)}$ , как квантовое число  $m_s$  для одного электрона. Различие здесь заключается в том, что квантовое число  $m_s$  ограничивается значением  $1/2$ , в то время как  $S$  может принимать целое и полуцелое значения, начиная с нуля. Компоненты  $S$  вдоль заданного направления обозначаются через  $M_S$  по аналогии с  $m_s$ .

Обозначения состояний атомов аналогичны обозначениям орбиталей отдельных электронов. Таким образом, прописные буквы  $S, P, D, F, G, H \dots$  применяют для обозначения состояний с  $L=0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ . Использование  $S$  для обозначения состояния атома и квантового числа неудачно, но практически редко вызывает какие-либо затруднения. Полное обозначение состояния также указывает и общий спин, но не непосредственно в виде значения  $S$ . Чаще используют ряд значений  $M_S$ , который называют *спиновой мультиплетностью*. Таким образом, для состояния с  $S=1$  спиновая мультиплетность равна 3, так как существуют три значения  $M_S$ : 1, 0, -1. Спиновую мультиплетность, равную  $2S+1$ , указывают в виде левого верхнего индекса у обозначения  $L$ . Следующие примеры должны сделать ясным их употребление:

Для  $L=4, S=1/2$  обозначение  $^2G$

Для  $L=2, S=3/2$  обозначение  $^4D$

Для  $L=0, S=1$  обозначение  $^3S$

Называя или записывая состояния со спиновой мультиплетностью 1, 2, 3, 4, 5, 6 ..., их называют соответственно *синглетами, дублетами, триплетами, квартетами, квинтетами, секстетами*... Таким образом, три состояния, записанные выше, должны называться: дублетное  $G$ -, квартетное  $D$ - и триплетное  $S$ -состояние соответственно.

Как и в случае единственного электрона, иногда может быть интересен общий угловой момент, который является векторной суммой  $L$  и  $S$ . Для всего атома в целом его обозначают через  $J$ . Когда это необходимо, значения  $J$  добавляют к обозначению в виде правого нижнего индекса. Так, состояние  $^4D$  может иметь любое из следующих значений  $J$ , что обозначается соответствующим образом:

$L$	$M_S$	$J$	Обозначение
2	$3/2$	$7/2$	$^4D_{7/2}$
2	$1/2$	$5/2$	$^4D_{5/2}$
2	$-1/2$	$3/2$	$^4D_{3/2}$
2	$-3/2$	$1/2$	$^4D_{1/2}$

Чтобы определить, какие состояния могут в действительности встречаться для данного атома или иона, начнем со следующих определений, которые представляют собой сущность использованного приближения:

$$M_L = m_l^{(1)} + m_l^{(2)} + m_l^{(3)} + \dots + m_l^{(n)}$$

$$M_S = m_s^{(1)} + m_s^{(2)} + m_s^{(3)} + \dots + m_s^{(n)}$$

где  $m_l^{(i)}$  и  $m_s^{(i)}$  — значения  $m_l$  и  $m_s$  для  $i$ -го электрона в атоме, имеющем всего  $n$  электронов.

Вообще нет необходимости обращать внимание на все электроны в атоме при вычислении  $M_L$  и  $M_S$ , так как те группы электронов, которые полностью заполняют любую группу орбиталей ( $s, p, d$  и т. д.), дают все вместе нулевой вклад в  $M_L$  и  $M_S$ .

Например, полный набор  $p$ -электронов содержит два электрона с  $m_l=0$ , два с  $m_l=1$  и два с  $m_l=-1$ , сумма их  $m_l=0+0+1+1-1-1$  равна нулю. В то же время половина электронов имеет  $m_s=1/2$ , а другая половина  $m_s=-1/2$ , поэтому  $M_S$  также равно нулю. Очевидно, это может быть обобщено для любого заполненного электронного уровня. В связи с этим интересны только частично заполненные уровни.

Для частично заполненного уровня всегда есть несколько возможностей отнесения значений  $m_l$  и  $m_s$  к разным электронам. Следует учитывать все возможности, кроме тех, которые либо не разрешаются принципом исключения, либо, как вскоре будет показано, физически неразличимы. Для удобства пользуются обозначениями, в которых верхние индексы  $+$  или  $-$  представляют соответственно  $m_s=+1/2$  и  $m_s=-1/2$ . Таким образом, если первый электрон имеет  $m_l=1, m_s=+1/2$ , второй  $m_l=2, m_s=-1/2$ , третий  $m_l=0, m_s=+1/2$  и т. д., можно написать  $(1^+, 2^-, 0^+ \dots)$ . Такую спецификацию значений  $m_l$  и  $m_s$  всех электронов называют *микросостоянием*.

Теперь рассмотрим две конфигурации:  $2p3p$  и  $2p^2$ . В первом случае можно свободно отнести квантовые числа  $m_l$  и  $m_s$  к двум электронам, поскольку нет ограничения принципом запрета, так как электроны уже различаются своими главными квантовыми числами. Таким образом, разрешены микросостояния, такие, как  $(1^+, 1^+)$  и  $(0^-, 0^-)$ . Однако они не могут быть допущены для  $2p^2$ -конфигурации. В этом случае, поскольку два электрона  $2p3p$ -конфигурации различаются своими квантовыми числами, то два микросостояния типа  $(1^+, 0^-)$  и  $(0^-, 1^+)$  физически отличны. Однако для  $2p^2$ -конфигурации такая пара на самом деле тождественна, так как нет никакого физического различия между «первым электроном» и «вторым электроном». Для  $2p3p$ -конфигурации может быть, таким образом,  $6 \times 6 = 36$  разных микросостояний, в то

время как для  $2p^2$ -конфигурации шесть из них аннулируются принципом исключения, а остальные 30 состоят из пар, которые физически неразличимы. Следовательно, для  $2p^2$ -конфигурации может быть лишь 15 микросостояний.

Таблица 1.2

Набор микросостояний для  $p^2$ -конфигураций

$M_L$	a			$M_L$	б		
	$M_S$				$M_S$		
	1	0	-1		1	0	-1
2		$(1^+, 1^-)$		2			
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$	1	$(1^+, 0^+)$	$(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(1^+, -1^-)$	$(1^+, -1^-)(0^+, 0^-)(1^-, -1^-)$	$(1^-, -1^-)$	0	$(1^+, -1^-)$	$(1^-, -1^-)(0^+, 0^-)$	$(1^-, -1^-)$
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$	-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$
-2		$(-1^+, -1^-)$		-2			

В табл. 1.2а приведен набор микросостояний  $2p^2$ -конфигураций, где они расположены в соответствии со значениями  $M_L$  и  $M_S$ . Задача заключается теперь в том, чтобы из этого ряда получить возможные значения  $L$  и  $S$ . Сначала отметим, что максимальные и минимальные значения  $M_L$  — это 2 и -2, каждое из которых связано с  $M_S=0$ . Они должны являться двумя крайними значениями  $M_L$ , полученными из состояния с  $L=2$  и  $S=0$ , а именно  $^1D$ -состояние. К этому  $^1D$ -состоянию должны также принадлежать микросостояния с  $M_S=0$  и  $M_L=1, 0$  и  $-1$ . Если теперь исключить набор из пяти микросостояний, соответствующих  $^1D$ -состоянию, останутся состояния, приведенные в табл. 1.2б. Отметим, что неважно, какие из двух или трех микросостояний удалить из набора, в котором первоначально их содержалось несколько, т. е. микросостояния, входящие в один и тот же набор, в действительности перемешиваются между собой и дают новые микросостояния. Однако число микросостояний в наборе, какого бы вида они ни были, фиксировано.

Взглянув теперь на табл. 1.2б, увидим, что имеются микросостояния с  $M_L=1, 0, -1$  для каждого значения  $M_S=1, 0, -1$ . Девять таких микросостояний представляют собой компоненты  $^3P$ -состояния. Если их удалить, останется только одно микросостояние с  $M_L=0$  и  $M_S=0$ . Оно должно быть связано с  $^1S$ -состоянием данной конфигурации. Таким образом, разрешенные состояния  $2p^2$ -конфигурации (или любой  $np^2$ -конфигурации)  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1S$ . Следует отметить, что сумма вырождений этих состояний должна быть

равна числу микросостояний. Состояние  $^1S$  не имеет ни спинowego, ни орбитального вырождения; поэтому кратность его вырождения равна 1.  $^1D$ -состояние не имеет спинowego вырождения, но орбитально  $2L+1$ -пятикратно вырождено.  $^3P$ -состояние имеет трехкратное спиновое вырождение и трехкратное орбитальное вырождение, что дает общую кратность вырождения  $3 \times 3 = 9$ . Сумма кратностей вырождения действительно равна 15.

Для  $2p3p$ -конфигурации разрешаемые состояния тех же типов  $S$ ,  $P$  и  $D$ , но теперь имеет место синглет и триплет каждого рода. Это можно наглядно показать, если составить таблицу микросостояний и поступить так, как в предыдущем случае. Вероятно, это можно облегчить, если заметить, что для каждой комбинации  $m_l^{(1)}$  и  $m_l^{(2)}$  есть четыре микросостояния с расположениями спинов  $++$ ,  $+-$ ,  $-+$  и  $--$ . Одно из них,  $+-$  или  $-+$ , можно рассматривать как принадлежащее к синглетному состоянию, тогда другие три принадлежат к триплетному состоянию. Следует отметить, что сумма кратностей вырождения шести состояний ( $^3D$ ,  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1P$ ,  $^3S$ ,  $^1S$ ) равна 36 — числу микросостояний.

Применяя схему  $LS$ -взаимодействия, можно проверить при помощи метода, использованного для  $np^2$ -конфигураций, что  $nd^2$ -конфигурация приводит к состояниям  $^3F$ ,  $^3P$ ,  $^1G$ ,  $^1D$  и  $^1S$  и что  $np^3$ -конфигурация дает состояния  $^4S$ ,  $^1P$ ,  $^1D$ .

Описанный метод нахождения микросостояний какой-либо электронной конфигурации становится очень громоздким при возрастании числа электронов выше 5; однако есть соотношение, которое позволяет решить многие проблемы для еще более сложных конфигураций. Это соотношение называется *дырочным формализмом*, по которому электронный уровень, частично заполненный  $n$  электронами, можно рассматривать как состоящий из  $n$  электронов и из  $N-n$  позитронов, где  $N$  — общая емкость уровня. Поскольку рассматривается электростатическое взаимодействие электронов между собой, нет никакой разницы, будут ли они все положительно или отрицательно заряженными, так как энергии взаимодействий и в том, и в другом случае пропорциональны произведению двух зарядов. Действительно, довольно легко понять, что дырочный формализм должен быть справедлив, поскольку, как бы ни выбрали микросостояние для  $n$  электронов в слое с емкостью  $N$ , останется набор  $m_l$  и  $m_s$  значений, которые могут быть использованы  $N-n$  электронами.

Несколько состояний, полученных для данной конфигурации, имеют разные энергии. Однако чисто теоретическая оценка этой разницы энергий не является ни легкой, ни точной, так как она выражается через определенные интегралы, отражающие отталкивание электронов друг от друга, которое не может быть точно оценено путем расчетов. Однако, если для какой-либо конфигурации

существует несколько термов, то обычно все разности энергий можно выразить при помощи нескольких интегралов. Таким образом, если были измерены энергии нескольких состояний, другие можно вычислить с удовлетворительной степенью точности, хотя и не совсем строго, так как сама схема взаимодействия является только приближением. Величины разностей энергий обычно сравнимы с энергиями химических связей и химических реакций. Так, энергии  $^3D$  и  $^1S$  возбужденных состояний атома углерода с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^2$  равны  $\sim 25$  и  $\sim 56$  ккал/моль соответственно, что выше  $^3P$ -основного состояния.

Понятие об энергетических разностях между состояниями в основном будет применено при рассмотрении ионов переходных металлов с использованием теории кристаллического поля и теории поля лигандов. Поэтому дальнейшее обсуждение энергий будет отложено (гл. 26).

Как упоминалось выше, каждое состояние типа  $^{2S+1}L$  в действительности состоит из группы подсостояний с разными значениями квантового числа  $J$ . Энергетические разности между этими подсостояниями в общем по величине на порядок меньше, чем разности энергий между самими состояниями, и обычно ими можно пренебречь при изучении проблем, представляющих интерес для химиков. Однако в некоторых случаях, например при изучении магнитных свойств лантанидов (гл. 31) и почти всех проблем, связанных с очень тяжелыми элементами (элементами третьего ряда переходных элементов и актинидами), эти разности энергий имеют большое значение и ими нельзя пренебрегать. В самом деле, для очень тяжелых элементов они становятся сравнимыми по величине с разностями энергий между  $^{2S+1}L$ -состояниями. Когда это происходит, метод  $LS$ -взаимодействия становится по существу ненадежным и нужно применять другие, более сложные методы.

Причиной различия подсостояний с разными значениями  $J$  является прямое взаимодействие между спиновым и орбитальным угловыми моментами электронов. В схеме  $LS$ -взаимодействия оно предполагается незначительным. Поэтому, как известно, считают, что  $m_l^2$  складываются только друг с другом, а  $m_s^2$  — только между собой. Если взаимодействие между  $m_l^2$  и  $m_s^2$  для каждого электрона становится очень сильным, можно использовать другой, сравнительно простой метод для нахождения состояний данной электронной конфигурации. В этом методе, известном как схема  $jj$ -взаимодействия, предполагается, что состояния возникают вследствие различных комбинаций значений  $j$  каждого электрона. В схеме  $jj$ -взаимодействия квантовые числа  $M_L$  и  $M_S$  не столь важны и состояния характеризуются другими квантовыми числами. Так как  $jj$ -взаимодействие не найдет непосредственного применения в последующих главах данной книги, то больше его обсуждать не будем.

### 1.9. Правила Хунда

Несмотря на то что общая проблема оценки относительных энергий всех  $^{2S+1}L$ -состояний конфигурации сложна и выходит за рамки данной книги, все же существует ряд в основном эмпирических правил, которые могут подсказать, какое состояние будет основным, т. е. наиболее стабильным. На самом деле есть достаточные теоретические обоснования этих правил (которые, однако, не будут здесь рассмотрены), подтверждающие, что они так же надежны, как и сама схема  $LS$ -взаимодействия. Другими словами, в том случае, когда нарушаются правила Хунда, нельзя говорить о  $^{2S+1}L$ -состояниях. Эти правила заключаются в следующем:

1. Основное состояние всегда имеет самое высокое значение спиновой мультиплетности.
2. Если несколько состояний имеют одинаковую наивысшую спиновую мультиплетность, наиболее стабильным будет то, которое имеет самое большое значение  $L$ .
3. Энергии подсостояний будут возрастать с ростом  $J$  для состояния, полученного из конфигурации уровня, заполненного менее чем наполовину; порядок подсостояний обратный, если уровень заполнен более чем наполовину.

Первое правило Хунда уже было использовано в несколько иной форме при рассмотрении конфигурации многоэлектронных атомов (см. разд. 1.6). В обычном виде оно утверждает только то, что для  $np^2$ -конфигурации  $^3P$ -состояние является основным. Для  $nd^2$ -конфигурации первое правило Хунда утверждает, что основным состоянием может быть либо  $^3F$ , либо  $^3P$ ; второе правило Хунда точно определяет  $^3F$  как основное состояние.

Следует отметить, что правила Хунда обычно применимы только для определения основного состояния. Они в общем непригодны для определения порядка других состояний.

### 1.10. Орбитали в многоэлектронных атомах

Из предыдущего видно, как электронные конфигурации многоэлектронных атомов можно построить путем заполнения соответствующего числа водородоподобных орбиталей в порядке возрастания энергии и в согласии с принципом исключения. Кратко уже было отмечено (стр. 34), что на каждую из этих орбиталей влияют электроны, занимающие другие орбитали, и отмечались некоторые изменения в относительных энергиях орбиталей, обусловленные явлениями внедрения (взаимопроникания). В данном разделе эти явления будут рассмотрены несколько подробнее.



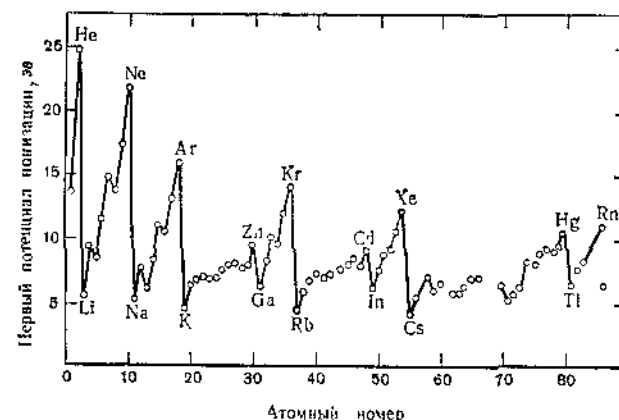
Как было указано в обсуждении, касающемся уравнений (1.15)—(1.22), волновые функции для водородоподобных орбиталей являются произведениями радиальной функции  $R$  и двух угловых функций  $\Theta$  и  $\Phi$ . Рассмотрим две последние функции, которые зависят от квантовых чисел  $l$  и  $m_l$ , что определяет тип орбитали, т. е.  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$  и т. д. Эти характеристические угловые функции, как можно предположить, являются инвариантными в присутствии электронов на других орбиталях. Однако наличие электрона на одной орбитали оказывает влияние на радиальную функцию всех других орбиталей атома, так как каждая радиальная волновая функция зависит от эффективного заряда ядра (см. табл. 1.1) и взаимное проникание орбиталей приводит к тому, что заселение одной орбитали влияет на эффективный ядерный заряд для других орбиталей.

Этот ход рассуждений привел Хартри к разработке метода расчета радиальных волновых функций для орбиталей в многоэлектронных атомах. Метод Хартри — это итерационный метод, в котором сначала задается набор радиальных волновых функций для каждой занятой орбитали атома, затем для каждой орбитали вычисляется новая радиальная функция электрона на этой орбитали, движущегося в поле, создаваемом ядром и всеми другими электронами, находящимися на предположенных (гипотетических) орбиталях. В результате все остальные радиальные функции несколько изменяются, образуя новый набор, который является лучшим приближением, чем радиальные функции первого набора. Далее снова вычисляют радиальную функцию для каждой орбитали, используя поле, создаваемое ядром и вторым набором радиальных функций орбиталей всех других электронов. Таким образом, получается третий, еще лучший набор радиальных волновых функций. Эти операции повторяют много раз до тех пор, пока функции в  $n$ -м наборе будут ничтожно мало отличимы от функций в  $n-1$ -м наборе. Полученные таким образом самосогласованные функции, умноженные на соответствующие угловые функции атома водорода,  $\Theta$  и  $\Phi$ , называются орбиталями по Хартри.

Дальнейшее улучшение, которое не будет рассмотрено детально, должно включать процессы обмена энергий, которые изменяются с изменением радиальных волновых функций. Орбитали, полученные таким способом, называют орбиталями по Хартри — Фоку. Они дают наилучшее описание распределения электронов в многоэлектронных атомах, которое можно получить в пределах максимального приближения к истинной электронной конфигурации. Они также дают наилучшую отправную точку для вычисления величины перекрывания орбиталей в химических связях (см. стр. 91).

### 1.11. Потенциалы ионизации или энергии ионизации

Если приложить энергию, достаточную для того, чтобы произвести необходимую работу, то всегда можно отделить один или более электронов от атома, иона или молекулы. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, иона или молекулы без сообщения каждому из них кинетической энергии, называется потенциалом ионизации. Для данного атома, иона или молекулы энергия, необходимая для удаления первого электрона, называется первым потенциалом ионизации и т. д. Отметим, что



Р и с. 1.11. Изменение первых потенциалов ионизации в зависимости от порядковых номеров элементов.

первый потенциал ионизации, скажем  $Cl_1^+$ , такой же, как второй потенциал ионизации  $Cl_2$ . По определению алгебраические знаки всех ионизационных потенциалов положительны. Для обозначения потенциала ионизации обычно используют букву  $I$ .

Первые потенциалы ионизации элементов, как показано на рис. 1.11, меняются в зависимости от положения элемента в периодической таблице. За исключением ртути, все максимумы на кривой наблюдаются для инертных газов и все более глубокие минимумы для щелочных металлов. Эти факты свидетельствуют о том, что замкнутые конфигурации инертных газов наиболее трудно разрушить путем удаления электрона, тогда как одиночный электрон, расположенный вне конфигурации инертного газа (что отличает атомы всех щелочных металлов) удаляется очень легко. Кроме того, хотя и существуют отклонения, потенциалы круто возрастают при переходе от щелочного металла к следующему инертному газу. Эти данные можно объяснить, учитывая экранирование одного электрона другими.

При переходе, например, от натрия с зарядом ядра 11 к аргону с зарядом ядра 18 все восемь электронов, которые добавляются, будут находиться в одном и том же электронном слое. Поскольку радиальные волновые функции всех электронов одного слоя являются или одинаковыми, или очень близкими, ни один из электронов не проводит много времени в пространстве между ядром и любым другим электроном.

Следовательно, степень, с которой эти электроны экранируют друг друга вследствие постепенного возрастания заряда ядра, невелика. Например, эффективный заряд ядра для 3s-электрона в атоме натрия составляет  $\sim 2$ , в то время как этот же заряд для s-или p-электронов в аргоне равен  $\sim 6,7$ . Это существенно большая удерживающая сила, которая обуславливает значительно более прочное связывание электронов.

Для данного атома потенциалы ионизации всегда увеличиваются в следующем порядке:  $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$ . Это, очевидно, обусловлено тем, что удаление отрицательного заряда от частицы с зарядом  $k+$  ( $k=0, 1, 2, \dots$ ) должно происходить легче, чем удаление отрицательного заряда от подобной системы с зарядом  $(k+1)+$  или еще большим.

### 1.12. Сродство к электрону

Вообще возможно также и присоединение дополнительного электрона к любому атому, иону или молекуле. Энергию, которая выделяется при этом процессе, называют *сродством к электрону* соответствующего атома, иона или молекулы и обозначают обычно через  $A$ . Следует отметить, что знак сродства по условию противоположен знаку потенциала ионизации, и это определение сродства к электрону является настолько установившимся, что его следует принять таким, каким оно дано. Отрицательное сродство к электрону все же известно — это наблюдается тогда, когда рассматриваемые частицы (атомы, молекулы и т. д.) «не хотят» дополнительного электрона, а их вынуждают принять его. Но наиболее интересны те случаи, когда сродство к электрону положительно.

В табл. 1.3 приведены некоторые характерные величины сродства к электрону. Отметим, что во многих случаях точность этих значений низкая. Связано это с тем, что в отличие от потенциалов ионизации, которые обычно измеряют непосредственно спектроскопически, сродство к электрону измеряют менее точными, часто косвенными методами.

Галогены имеют самое высокое сродство к электрону — явление, которое можно объяснить тем, что при добавлении одного электрона они приобретают законченную электронную конфигурацию

Таблица 1.3

Сродство к электрону некоторых атомов (эв)

H	0,747 <sup>a</sup>	N	$\sim -0,1^c$
F	3,45 <sup>b</sup>	S	2,07 <sup>a</sup>
Cl	3,61 <sup>b</sup>	Li	0,54 <sup>a</sup>
Br	3,36 <sup>b</sup>	Na	0,74 <sup>a</sup>
I	3,06 <sup>b</sup>	Be	$\sim -0,6^a$
O	1,47 <sup>b</sup>	Mg	$\sim -0,3^a$

<sup>a</sup> Skinner H. A., Pritchard H. O., Trans. Faraday Soc., 49, 1254 (1953).

<sup>b</sup> Berry R. S., Riemann C. W., J. Chem. Phys., 38, 1540 (1963).

<sup>c</sup> Branscomb L. M., Nature, 182, 248 (1958).

<sup>d</sup> Ginsburg A. P., Miller J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 351 (1958).

<sup>e</sup> Branscomb L. M., Smith S. J., J. Chem. Phys., 25, 598 (1956).

инертного газа. Щелочные металлы, которые не очень сильно удерживают свой внешний электрон, имеют очень низкое сродство к электрону:  $\sim 17$  ккал/г-атом для натрия и водорода и, вероятно, близкое к нулю для других. Для бериллия и магния установлено небольшое отрицательное сродство к электрону.

Как можно было ожидать, величины сродства атомов ко второму электрону (например,  $O^- + e = O^{2-}$ ), насколько известно, все отрицательны. Это связано с тем, что второй электрон испытывает электростатическое отталкивание отрицательного заряда иона. Наконец, следует отметить, что сродство атома к электрону численно равно потенциалу ионизации соответствующего аниона.

Было определено также сродство к электрону некоторых переходных металлов [2]; золотого, которое, как известно, образует соединение  $Cs^+ Au^-$ , имеет значение сродства к электрону около 2,2 эв, в то время как Ag, Cu, Pd и Pt имеют значения сродства не менее чем 1 эв.

### Литература

Harris L., Loeb A. L., Introduction to Wave Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1963.

Herzberg G., Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover, New York, 1944\*. Классическое изложение материала, которое точно и популярно дает все, что необходимо знать каждому химику об атомных спектрах и электронной структуре атомов.

\* Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, М., 1948.

Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.

Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.

Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул, Мир, М., 1969.



Hochstrasser R. M., *Electrons in Atoms*, Benjamin, New York, 1964.

Хороший вводный текст.

Козман В., *Квантовая химия*, ИЛ, М., 1960 (перевод с англ.).

Имеет хорошее введение к математической обработке структуры атомов.

Lippett J. W., *Wave Mechanics and Valency*, Wiley, New York, 1960.

Краткое и популярно написанное введение.

Slater J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. I, McGraw Hill, New York, 1960.

Весьма тонко разработанное введение в квантовую теорию строения атомов.

Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. И., Медведев

В. А., Франкевич Е. Л., *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*, АН СССР, М., 1962.

1. Friedlander G., Kennedy J. W., Miller J. M., *Nuclear and Radiochemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1964.

2. Nyholm R. S., *Congress on Catalysis*, Vol. I, page 83, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965.

## 2

# ПРИРОДА ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 2.1. Введение

Причина тесного контакта атомов, ведущего к образованию химических соединений, заключается в том, что при сближении атомов их электронные облака взаимодействуют таким образом, что энергия системы понижается. Можно также сказать, что взаимодействие является таким, что вызывает силы притяжения.

В данной главе будет рассмотрен один из простейших видов сил притяжения, а именно электростатическое притяжение между ионами с противоположными зарядами. Существует большое число твердых соединений, которые можно рассматривать как очень тесное сближение агрегатов положительных и отрицательных ионов, взаимодействующих чисто электростатическим образом. Сначала рассмотрим энергетику полностью ионных веществ, предполагая существование определенного расположения ионов в решетке, а затем как различные типы решеток, встречающиеся наиболее часто, так и факторы, благоприятствующие образованию того или иного типа решетки, и наличие отклонений от концепции идеального ионного вещества.

Большинство ионных соединений образуются путем объединения элементов, расположенных у «противоположных концов» периодической таблицы. Обычно это окислы, сульфиды или галогениды электроположительных металлов, подобных металлам I, II и III групп или переходных элементов. Свинец в состоянии окисления +II также образует более или менее ионные соли, равно как и большие оксо-анионы  $\text{—ClO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др. образуют ионные соли со многими ионами металлов. Основные требования при образовании ионных соединений, т. е. таких твердых тел, которые состоят из множества положительных и отрицательных ионов, удерживаемых вместе почти исключительно кулоновскими силами между противоположно заряженными ионами, заключаются в том, что атомы металла должны иметь относительно низкий потенциал ионизации, а атомы неметаллов или радикалы — сравнительно высокое сродство к электрону. Вообще сродство к электрону

значительно меньше, чем потенциал ионизации, но даже тогда, когда различие в этих характеристиках не особенно велико (например, составляет  $\sim 2.5$  ккал/г-атом между Cs и Cl) при образовании ионных твердых тел, следует учитывать и другие факторы. Аналогично, ввиду того что сродство кислорода к электрону (в случае приобретения двух электронов при образовании окисного иона) по величине отрицательно, кажется удивительным, что столь большое число окислов являются ионными. Объяснение этого и аналогичных фактов будет приведено в данной главе.

## 2.2. Энергии решеток ионных кристаллов

В качестве примера *идеального* ионного вещества рассмотрим соединение типа  $(M^+)(X^-)$  с соотношением  $M^+/X^- = 1:1$ , где  $M^+$  — сферический по форме, несжимаемый катион. Аналогично  $X^-$  — сферический, также несжимаемый и имеющий определенный размер анион. Этот вид модели называется обычно электростатической моделью с использованием жестких сфер.

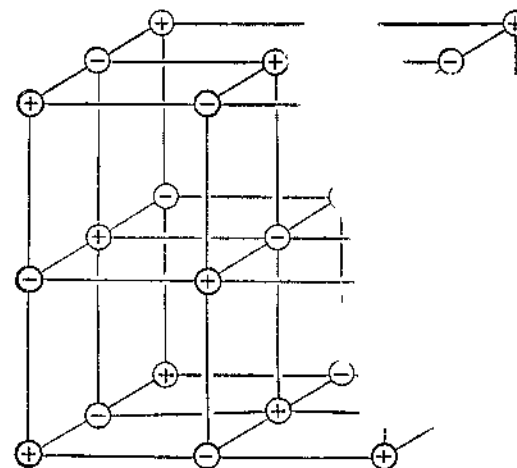
Если такие катионы и анионы находятся вместе в больших и равных количествах, они располагаются в систематическом порядке, при котором стремятся занять минимальный объем и имеют наименьшую электростатическую энергию. (Зависимость геометрии этого порядка от относительных размеров двух ионов обсуждается ниже.) Предположим, что принятое пространственное расположение является таким, как показано на рис. 2.1, что представляет собой тип кристаллической решетки, установленный для хлорида натрия.

Обозначим расстояние  $M \cdots X$  через  $r$ . Используя рис. 2.1 и простые тригонометрические представления, можно показать, что ион  $M^+$  окружен шестью ионами  $X^-$  (ближайшие соседи) на расстоянии  $r$ , двенадцатью ионами  $M^+$  (вторые ближайшие соседи) на расстоянии  $\sqrt{2}r$ , восемью более удаленными ионами  $X^-$  на расстоянии  $\sqrt{3}r$ , шестью ионами  $M^+$  на расстоянии  $2r$ , двадцатью четырьмя еще более удаленными ионами  $X^-$  на расстоянии  $\sqrt{5}r$  и т. д. Энергия электростатического взаимодействия иона  $M^+$  с каждым из соседних ионов равна произведению заряда каждого иона,  $Z^+$  и  $Z^-$ , деленному на расстояние между ними. Отсюда общую электростатическую энергию положительного иона можно записать следующим образом:

$$E = \frac{6e^2}{r} (Z^+) (Z^-) - \frac{12e^2}{\sqrt{2}r} (Z^+)^2 + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r} (Z^+) (Z^-) - \frac{6e^2}{2r} (Z^+)^2 \dots$$

$$= -\frac{e^2 |Z|^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) \quad (2.1)$$

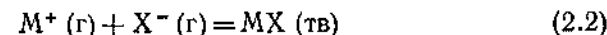
Действительно, на основании геометрических соображений можно вывести общую формулу для всех членов уравнения (2.1). Сумма всех этих членов, т. е. сумма бесконечного ряда, называется *постоянной Маделунга*. Должно быть ясно, что значение константы Маделунга является характеристикой геометрического расположения и оно независимо от отдельных ионов или их зарядов (т. е. они могут нести и двойной и тройной заряды). Упомянутый ряд сходится к значению 1,747558... и может быть вычислен с любой степенью точности. Во многих случаях ряд расходится, и для таких структур



Р и с. 2.1. Структура хлорида натрия.

вычисление констант Маделунга требует значительных математических манипуляций. Были вычислены константы Маделунга для многих обычно встречающихся решеток [1].

Если имеется моль ( $N$  ионных пар) соединения  $MX$ , то тогда  $NE$  соответствует энергии такого процесса:



Это соотношение справедливо, так как если записать выражение для электростатической энергии иона  $X^-$ , то оно должно совпадать с уравнением (2.1). Если добавить электростатические энергии на моль каждого иона, результат будет вдвое больше действительной электростатической энергии на моль, так как взаимодействие каждой пары будет подсчитываться дважды. Таким образом,  $NE$  есть электростатическая потенциальная энергия на 1 моль для ионного соединения со структурой  $NaCl$  при использовании модели жесткой сферы.

В модели жесткой сферы расстояние  $M^+ - X^-$  устанавливается по сумме радиусов  $M^+$  и  $X^-$ . Известно, что реальные атомы не являются жесткими сферами и их равновесное расстояние в ионных твердых телах должно поэтому быть следствием некоторой короткодействующей силы отталкивания, обусловленной перекрыванием их электронных облаков, которая начинает действовать, когда атомы сближаются. Борн сделал простое допущение, что силу отталкивания между двумя ионами можно представить выражением  $B'/r^n$ , где  $B'$  и  $n$  — постоянные, пока еще не определенные и являющиеся характерными для рассматриваемой ионной пары. Поэтому для энергии отталкивания отдельного иона в кристалле можно написать следующее выражение:

$$E_{\text{отталк}} = \frac{B}{r^n} \quad (2.3)$$

где  $B$  связано с  $B'$  геометрией кристалла. Общая электростатическая энергия кристалла, т. е. *собственная отрицательная энергия решетки*  $U$  тогда равна

$$U = \frac{N(Z^+)(Z^-)Ae^2}{r} + \frac{NB}{r^n} \quad (2.4)$$

где  $A$  — постоянная Маделунга. Эта энергия  $U$  точно равна энергии реакции (2.2), если рассмотренные силы — единственно действующие силы. Существует соотношение между  $B$  и  $n$ , которое можно определить, если иметь в виду, что при равновесном состоянии кристалла ( $r=r_0$ ) энергия как функция от  $r$  имеет минимум.

Таким образом,

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 = -\frac{A(Z^+)(Z^-)Ne^2}{r_0^2} - \frac{nNB}{r_0^{n+1}} \quad (2.5)$$

что дает

$$B = -\frac{A(Z^+)(Z^-)e^2}{n} r_0^{n-1} \quad (2.6)$$

Подставляя уравнение (2.6) в уравнение (2.4), получим

$$U = N(Z^+)(Z^-)A\frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.7)$$

Числовое значение  $n$  можно получить из данных измерения сжимаемости твердого тела, а можно также найти и теоретически. Экспериментально полученные значения и значения, вычисленные Полингом для ионов, подобных атомам инертных газов, приведены в табл. 2.1. Как можно заметить, экспериментальные значения достаточно близки к средним значениям соответствующих теоретических вычислений. Следует отметить, что, даже если используемое значение  $n$  изменяется на 1, величина энергии решетки отклоняется лишь на 1–2%.

Таблица 2.1

Примеры значений  $n$ 

соединение	$n$	Вычислены теоретически	
		конфигурация иона, подобная конфигурации инертного газа	$n$
LiF	5,9	He	5
LiCl	8,0	Ne	7
LiBr	8,7	Ar	9
NaCl	9,1	Kr	10
NaBr	9,5	Xe	12

При очень точных вычислениях требуются некоторые поправочные коэффициенты, так как уравнение (2.4) не учитывает других второстепенных сил. Существуют три основных способа уточнения вычислений:

1. *Учет вандерваальсовых сил.* Вандерваальсовы силы действуют между всеми атомами, ионами или молекулами, но они относительно слабы. Эти силы являются результатом притяжений между осциллирующими диполями соседних атомов и изменяются приблизительно как  $1/r^6$ . Их можно вычислить из поляризуемости и потенциалов ионизации атомов или ионов.

2. *Использование более строгого выражения для энергии отталкивания.* Простое выражение Борна [уравнение (2.3)] для энергии отталкивания не слишком строго, если исходить из квантовомеханических соображений. Однако более уточненные выражения изменяют результаты незначительно.

3. *Рассмотрение «энергии нулевой точки» кристалла.* «Энергия нулевой точки» кристалла — это такая энергия колебаний ионов, которой кристалл обладает даже при абсолютном нуле. Ее можно вычислить из частот колебаний решетки.

Таблица 2.2

Компоненты энергии решетки (эв)

Энергия	LiF	NaCl	CsI
Кулоновское взаимодействие	—12,4	—8,92	—6,4
Отталкивание	+1,9	+1,03	+0,63
Вандерваальсовы силы	—0,17	—0,13	—0,48
Энергия нулевой точки	+0,17	+0,08	+0,3

Данные, приведенные в табл. 2.2, указывают на относительную важность различных вкладов в энергию решетки.

Вычисление энергий решеток ионных соединений имеет очень большое значение, так как в общем нет прямого способа их экспериментального определения, хотя эти величины можно получить из некоторых опытных данных с использованием цикла Борна — Габера, который обсуждается ниже. Например, теплота парообразования NaCl не дает энергию решетки, так как вплоть до самых высоких температур, при которых можно делать точные измерения, газовая фаза состоит из молекул NaCl (или ионных пар), и до настоящего времени не удалось добиться точного определения теплоты диссоциации NaCl(r) на Na<sup>+</sup>(r) и Cl<sup>-</sup>(r), так как NaCl(r) обычно диссоциирует также и на атомы.

### 2.3. Цикл Борна — Габера

Теплоты образования различных ионных соединений различаются чрезвычайно сильно. Из общих соображений известно, что в общую теплоту образования вносят свой вклад многие факторы, а именно потенциалы ионизации, сродство к электрону, теплоты испарения и диссоциации элементов в свободном виде и энергия решетки соединения. Цикл Борна — Габера — это термодинамический цикл, который показывает взаимоотношение всех этих величин и позволяет понять, как изменения в теплотах образования могут быть связаны с изменением этих характерных факторов. Чтобы построить цикл Борна — Габера, рассмотрим следующие термодинамические уравнения, причем в качестве примера используем NaCl:

Na(тв) = Na(r)	$\Delta H_{\text{субл}}(\text{Na})$
Na(r) = Na <sup>+</sup> (r) + e <sup>-</sup>	$I_{\text{Na}}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{Cl}(\text{r})$	$\frac{1}{2}\Delta H_{\text{дисс}}(\text{Cl}_2)$
Cl(r) + e <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> (r)	$-A_{\text{Cl}}$
Na <sup>+</sup> (r) + Cl <sup>-</sup> (r) = NaCl(тв)	$U$
Na(тв) + $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{NaCl(тв)}$	$\Delta H_{\text{обр}}(\text{NaCl})$

Общее изменение, выраженное последним уравнением, можно получить, если последовательно пройти пять предыдущих стадий, как показано на рис. 2.2, который и дает представление о цикле Борна — Габера.

Энергии взаимосвязаны между собой уравнением

$$\Delta H_{\text{обр}} = \Delta H_{\text{субл}} + I + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{дисс}} - A_{\text{Cl}} + U \quad (2.8)$$

Цикл Борна — Габера используют для вычисления любой величины, входящей в уравнение (2.8), когда все другие известны, или для проверки внутреннего соответствия полного набора этих величин. Как правило, известны  $\Delta H_{\text{обр}}$ ,  $\Delta H_{\text{субл}}$ ,  $I$  и  $\Delta H_{\text{дисс}}$ . Непосредственное измерение сродства к электрону обычно довольно сложно, и точные значения были получены только для галогенов. В этих случаях цикл можно использовать для проверки рассчитанных энергий решеток, которые, как было установлено, если сделать все преобразования, являются вполне точными. Так, вычисленная энергия решетки NaCl равна 7,94 эв, а значение, полученное из цикла Борна —

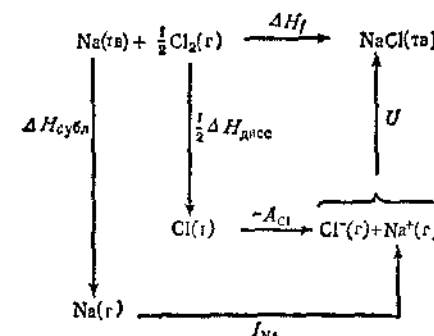


Рис. 2.2. Цикл Борна — Габера для NaCl.

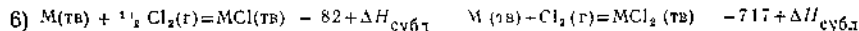
Габера, составляет 7,86 эв — разница ~1%. Поскольку имеется возможность таких проверок, дающих уверенность в точности вычисления энергий решеток, цикл обычно используют для определения сродства к электрону. Например, сродство к электрону кислорода — очень важная величина, которая не может быть измерена непосредственно хотя бы потому, что является высокоотрицательной, а именно — 7,3 эв. Это значение было рассчитано при помощи цикла Борна — Габера, примененного к различным ионным окислам.

Цикл Борна — Габера также ценен как способ анализа и коррелирующий изменений стабильности различных ионных соединений. Так, он дает возможность объяснить, почему MgO — стабильное ионное соединение, хотя ионы Mg<sup>2+</sup> и O<sup>2-</sup> образуются эндотермически, не говоря уже о значительных энергиях, необходимых для испарения Mg(тв) и диссоциации O<sub>2</sub>(г).  $\Delta H_{\text{обр}}$  высокоотрицательна, несмотря на эти противоположные тенденции, так как энергия решетки MgO больше, чем это необходимо для компенсации этих процессов.

Цикл Борна — Габера позволяет понять, кроме того, почему большинство металлов не образуют стабильных ионных соединений в низковалентном состоянии (например, MnCl, CaCl, AlO и т. д.). Рассмотрим металл M, имеющий первую и вторую энергии

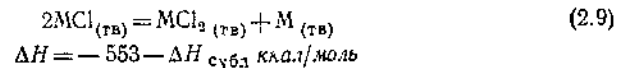
ионизации 160 и 300 ккал/моль соответственно (довольно типичные значения). Предположим, что этот металл образует хлорид  $\text{MCl}_2$  со структурой флюорита (см. стр. 66), и предположим, что монохлорид должен иметь структуру  $\text{NaCl}$ . Для простоты примем, что  $r_{\text{M}^+} = r_{\text{M}^{2+}} \sim 1,00 \text{ \AA}$ , хотя, конечно, ион  $\text{M}^+$  должен быть больше, чем  $\text{M}^{2+}$ , и это к тому же уменьшило бы энергию решетки  $\text{MCl}$ . Для соединений  $\text{MCl}$  и  $\text{MCl}_2$  циклы Борна — Габера являются следующими:

MCl		MCl <sub>2</sub>	
реакция	энергия, ккал/моль	реакция	энергия, ккал/моль
1) $\text{M (тв)} = \text{M (г)}$	$\Delta H_{\text{субл}}$	$\text{M (тв)} = \text{M (г)}$	$\Delta H_{\text{субл}}$
2) $\text{M (г)} = \text{M}^+ (\text{г}) + e^-$	160	$\text{M (г)} = \text{M}^{2+} (\text{г}) + 2e^-$	460
3) $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{Cl (г)}$	29	$\text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{Cl (г)}$	58
4) $\text{Cl (г)} + e^- = \text{Cl}^- (\text{г})$	-87	$2\text{Cl (г)} + 2e^- = 2\text{Cl}^- (\text{г})$	-174
5) $\text{M}^+ (\text{г}) + \text{Cl}^- (\text{г}) = \text{MCl (тв)}$	-184	$\text{M}^{2+} (\text{г}) + 2\text{Cl}^- (\text{г}) = \text{MCl}_2 (\text{тв})$	-1061



<sup>a</sup> Вычислено с использованием констант Маделунга 1,748 и 5,039 для структур  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaF}_2$  соответственно, при  $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$  и  $n$  (экспонента Борна)  $\sim 9$ .

Из цикла видно, что в то время как энергии реакций (1) — (4) для  $\text{MCl}$  дают выигрыш 242 ккал/моль по сравнению с реакциями для  $\text{MCl}_2$ , это полностью компенсируется тем, что энергия решетки для  $\text{MCl}_2$  дает выигрыш 877 ккал/моль. Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что для реакции

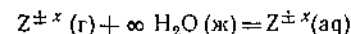


#### 2.4. Другие термодинамические циклы: энергии гидратации и связывания

Несмотря на то что эта тема не является частью общей теории ионных твердых тел, она до некоторой степени связана с общей теорией и ее удобно изложить здесь, так как другие термодинамические циклы в принципе похожи на циклы Борна — Габера. Их

цель — помочь оценить энергии процессов, которые нельзя измерить экспериментально или вычислить теоретически, путем соответствующего комбинирования результатов других измерений и вычислений.

Энергию гидратации иона определяют как энергию, освобождающуюся в процессе



Ясно, что энергия в таком процессе будет выделяться, так как существуют силы притяжения между дипольными молекулами воды и ионами (см. рис. 2.10); следует отметить, что гидратироваться будут оба вида ионов — положительные и отрицательные — или, в общем

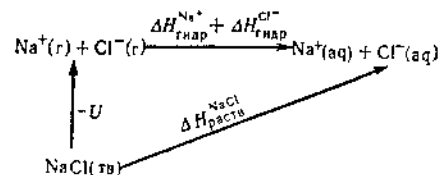


Рис. 2.3. Термодинамический цикл, включающий энергии гидратации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

случае, если используются неводные растворители, такие, как  $\text{CH}_3\text{OH}$ , они будут сольватироваться, но, конечно, положительные концы диполей молекулы растворителя будут приближаться к аниону. По другой теории, в этом процессе заряд перемещается от среды с низкой диэлектрической проницаемостью и нулевой поляризуемостью (вакуум;  $\epsilon = 1$ ) к среде с более высокой диэлектрической проницаемостью и значительной поляризуемостью.

Для ионной соли, скажем  $\text{NaCl}$ , рассмотрим цикл, приведенный на рис. 2.3.

Соответствующее термодинамическое уравнение имеет вид

$$\Delta H_{\text{гидр}}^{\text{Na}^+} + \Delta H_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-} = U + \Delta H_{\text{раств}}^{\text{NaCl}} \quad (2.10)$$

где  $U$  — энергию решетки — можно получить при использовании ионной модели соединения или цикла Борна — Габера, как это описывалось выше;  $\Delta H_{\text{раств}}^{\text{NaCl}}$  легко определить экспериментально. Таким образом можно вычислить сумму энергий гидратации катиона и аниона. К сожалению, нет никакого чисто термодинамического способа разделения этой суммы энергий гидратации на две части. Тем не менее разработаны методы, позволяющие сделать это; эти методы не строгие, и возможные ошибки достоверно не известны, но, вероятно, они не больше, чем несколько килокалорий на моль. В табл. 2.3 приведены некоторые характерные энергии гидратации [2].

Таблица 2.3

Некоторые характерные энергии гидратации (ккал/моль)<sup>a</sup>

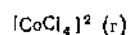
Li <sup>+</sup>	124,4	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	72,5 ± 5,5
Na <sup>+</sup>	97,0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	32 ± 8
K <sup>+</sup>	77,0	F <sup>-</sup>	120,8 ± 3,5
Rb <sup>+</sup>	71,0	Cl <sup>-</sup>	86,8 ± 3,1
Cs <sup>+</sup>		Br <sup>-</sup>	80,3 ± 3,5
Mg <sup>2+</sup>		I <sup>-</sup>	70,5 ± 3,5
Ba <sup>2+</sup>		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	57 ± 4
Sc <sup>3+</sup>		OH <sup>-</sup>	110 ± 8

<sup>a</sup> в этой мере = 2,5 ккал/моль

а (или б) E<sub>связ</sub> определяющую лига... ионизацию лигандов (или нейтральных лигандов) (см. гл. 5). Обозначения:  $[ML_y]^{n-x}(r)$

$$= [ML_y]^{n-x}(r) \quad (2.11)$$

энергии этого процесса не-  
зависимы [3] является  
2.4 для Cs<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] —  
содержащего ионы Cs<sup>+</sup>



газооб-

ра-

## 2.5. Ионные радиусы

При рассмотрении волновых функций атомов и ионов становится ясным, что те и другие не обладают строго определенными размерами. Единственный способ, при помощи которого можно отнестись к величине радиуса (размер) к атому или иону, — это измерить тем или другим способом, насколько близко два атома или иона могут подойти один к другому под влиянием сил, по величине подобных тем, которые участвуют в химических процессах. Для ионов в кристалле это можно сделать, определяя расстояние между центрами двух соседних ионов, которое является суммой ионных  $r$ . Тогда возникают два вопроса:

1. Является ли радиус, найденный таким образом
2. Как следует распределить данное межъядерное расстояние между радиусами двух ионов?

В ответ на первый вопрос можно сказать, что  $r$  — радиусы точно постоянными, но близки к этому и не являются. Например,

$$r_{K+} - r_{Na+} = a_{KF} - a_{NaF} = 0,35 \text{ \AA}$$

$$r_{K+} - r_{Na+} = a_{KCl} - a_{NaCl} = 0,33 \text{ \AA}$$

$$r_{K+} - r_{Na+} = a_{KBr} - a_{NaBr} = 0,32 \text{ \AA}$$

$$r_{K+} - r_{Na+} = a_{KI} - a_{NaI} = 0,30 \text{ \AA}$$

где  $a_{KF}$  — расстояние K<sup>+</sup>—F<sup>-</sup> в KF и т. д. Разность  $r_{K+} - r_{Na+}$  в основном постоянна, то  $r_{K+}$  тоже в достаточной степени постоянны. Из данных измерений межионных расстояний в больших кристаллах можно составить обширные таблицы средних ионных радиусов. Кроме того, можно составить таблицы радиусов, если независимо удастся определить радиусы нескольких ионов.

Необходимо упомянуть простой метод нахождения радиуса иона с той оговоркой, что вычисленные значения во многих случаях подлежат дальнейшим поправкам для получения наиболее пригодного и значения. Этот метод основан на предположении, что для пары ионов, скажем Na<sup>+</sup> и F<sup>-</sup>, радиусы будут обратно пропорциональны эффективному ядерному заряду, воздействию которого подвергаются внешние электроны. Такое предположение следует непосредственно из выражения (стр. 17) для радиуса одной из круговых орбит, который имеет квантовомеханический вид наиболее вероятного радиуса, найденного из волновой функции (стр. 24). Итак, как обсуждалось ранее (стр. 36—37),

одних и тех же или соседних электронных слоев частично экранируют друг друга и, рассматривая электростатические соотношения, можно вычислить коэффициенты частичного экранирования.

Когда это делают по методу Слейтера, для внешнего  $2s$ - или  $2p$ -электрона в неоновой конфигурации получают значение 4,15. Для  $\text{Na}^+$  ( $Z=11$ ),  $Z^*$  — эффективный заряд ядра, ощущаемый электронами внешней оболочки, — составляет  $11 - 4,15 = 6,85$ , в то время как для  $\text{F}^-$   $Z^* = 9 - 4,15 = 4,85$ . Таким образом, отношение радиусов  $r_{\text{F}^-} / r_{\text{Na}^+} = 4,85 / 6,85 = 0,71$ .

Таблица 2.4

Ионные радиусы по Гольдшмидту (Г) и Полингу (П)  
(ангстремы)

Ион	Г	П <sup>a</sup>	Ион	Г	П
$\text{H}^-$	1,54	2,08	$\text{Pb}^{2+}$	1,17	1,21
$\text{F}^-$	1,33	1,36	$\text{Mn}^{2+}$	0,80	0,80
$\text{Cl}^-$	1,81	1,81	$\text{Fe}^{2+}$	0,76	0,75
$\text{Br}^-$	1,96	1,95	$\text{Co}^{2+}$	0,70	0,72
$\text{I}^-$	2,19	2,16	$\text{Ni}^{2+}$	0,68	0,69
$\text{O}^{2-}$	1,45	1,40	$\text{Cu}^{2+}$	0,92	—
$\text{S}^{2-}$	1,90	1,84	$\text{B}^{3+}$	0,2	0,20
$\text{Se}^{2-}$	2,02	1,98	$\text{Al}^{3+}$	0,45	0,50
$\text{Te}^{2-}$	2,22	2,21	$\text{Sc}^{3+}$	0,68	0,81
$\text{Li}^+$	0,68	0,60	$\text{Y}^{3+}$	0,90	0,93
$\text{Na}^+$	0,98	0,95	$\text{La}^{3+}$	1,04	1,15
$\text{K}^+$	1,33	1,33	$\text{Ga}^{3+}$	0,60	0,62
$\text{Rb}^+$	1,48	1,48	$\text{In}^{3+}$	0,81	0,81
$\text{Cs}^+$	1,67	1,69	$\text{Tl}^{3+}$	0,91	0,95
$\text{Cu}^+$	0,95	0,96	$\text{Fe}^{3+}$	0,53	—
$\text{Ag}^+$	1,13	1,26	$\text{Cr}^{3+}$	0,55	—
$\text{Au}^+$	—	1,37	$\text{C}^{4+}$	0,15	0,15
$\text{Ti}^+$	1,51	1,44	$\text{Si}^{4+}$	0,38	0,41
$\text{Be}^{2+}$	0,30	0,31	$\text{Ti}^{4+}$	0,60	0,68
$\text{Mg}^{2+}$	0,65	0,65	$\text{Zr}^{4+}$	0,77	0,80
$\text{Ca}^{2+}$	0,94	0,99	$\text{Ce}^{4+}$	0,87	1,01
$\text{Sr}^{2+}$	1,10	1,13	$\text{Ge}^{4+}$	0,54	0,53
$\text{Ba}^{2+}$	1,29	1,35	$\text{Sn}^{4+}$	0,71	0,71
$\text{Zn}^{2+}$	0,69	0,74	$\text{Pb}^{4+}$	0,81	0,84
$\text{Cd}^{2+}$	0,92	0,97			
$\text{Hg}^{2+}$	0,93	1,10			

<sup>a</sup> Эти данные были получены при использовании структуры типа каменной соли (т. е. шестикординатной структуры) в качестве стандарта, для других структур с различными значениями констант Маделунга  $A$  и коэффициентов Борна  $B$  можно сделать небольшие исправления.

Если теперь сумму этих радиусов принять за расстояние  $\text{Na}-\text{F}$  в  $\text{NaF}$ , а именно 2,31 А, индивидуальные радиусы ионов должны быть равны

$$r_{\text{F}^-} = 1,35 \text{ А}$$

$$r_{\text{Na}^+} = 0,96 \text{ А}$$

Описанный метод с некоторыми усовершенствованиями был использован Полингом для вычисления радиусов отдельных ионов. Гольдшмидт, применив несколько более эмпирический метод, также получил величины радиусов ионов. Радиусы ряда важнейших ионов, рассчитанные этими двумя методами, приведены в табл. 2.4. Расхождения, за исключением нескольких случаев, невелики. Большое расхождение для  $\text{H}^-$  обсуждается в гл. 6 (стр. 16, ч. 2). Следует отметить, что, хотя радиусы могут быть вычислены, некоторые ионы, например  $\text{C}^{4+}$  или  $\text{Pb}^{4+}$ , являются сугубо гипотетическими.

## 2.6. Некоторые важные типы ионных кристаллических решеток

Множество ионных соединений типа  $\text{M}^+ \text{X}^-$  встречаются в виде одной из трех структур: структуры хлорида натрия (рис. 2.1), хлорида цезия (рис. 2.5, а) или цинковой обманки ( $\text{ZnS}$ ) (рис. 2.5, б).

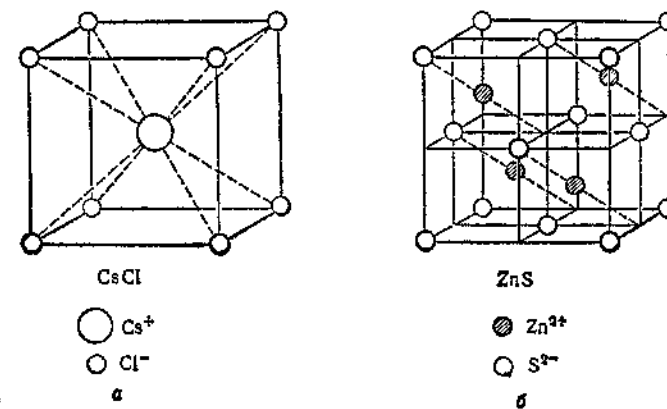


Рис. 2.5. Структуры хлорида цезия (а) и цинковой обманки (б).

В ионной решетке каждый ион окружен определенным числом ионов противоположного знака; это число называется *координационным числом* иона. В упомянутых трех структурах катионы имеют координационные числа 6, 8 и 4 соответственно. Теперь возникает вопрос, почему данное соединение кристаллизуется с образованием той или иной структуры?

Чтобы ответить на этот вопрос, прежде всего следует узнать, игнорируя возможности метастабильности (которая возникает редко), какое пространственное расположение будет принимать соединение при условии самой высокой стабильности, т. е. наименьшей энергии. Факторы, которые вносят вклад в энергию, — это силы притяжения между противоположно заряженными ионами, которые увеличиваются с возрастанием координационного числа, и силы отталкивания, которые будут очень быстро возрастать, если ионы одного и того же знака заряда «сдавливаются» вместе. Таким образом, оптимальное расположение в любом кристалле должно быть таким, чтобы оно позволяло наибольшему числу противоположно заряженных ионов «касаться» и не требовало никакого сдавливания ионов одинакового заряда. Способность данной структуры удовлетворить эти требования зависит от относительных размеров ионов.

Используя в качестве первого приближения модель жестких сфер, проанализируем ситуацию для структуры CsCl. Поместим восемь отрицательных ионов с радиусом  $r^-$  вокруг положительного иона с радиусом  $r^+$  так, чтобы расстояние  $M^+ - X^-$  равнялось  $r^+ + r^-$ , а соседние ионы  $X^-$  касались бы друг друга. Тогда расстояние  $a$  от одного иона  $X^-$  до другого равно

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r^+ + r^-) = 2r^-$$

или

$$\frac{r^-}{r^+} = 1,37$$

Теперь, если отношение  $r^-/r^+$  больше, чем 1,37, единственно возможный способ осуществить касание всеми восемью ионами  $X^-$  иона  $M^+$  — это сдавить ионы  $X^-$ . В противоположном случае, если  $r^-/r^+ < 1,37$  и если ионы  $X^-$  не сдавливать, то они не могут касаться иона  $M^+$  и некоторое количество энергии электростатической стабилизации не будет достигнуто. Следовательно, если  $r^-/r^+$  становится равным 1,37, конфигурация кулоновских сил притяжения и отталкивания уравнивается, а любое увеличение этого отношения может сделать структуру CsCl невыгодной по сравнению со структурой с более низкими координационными числами, такой, как NaCl.

В структуре NaCl, чтобы все ионы только касались друг друга, но не были сдавлены, при радиусе  $r^-$  для  $X^-$  и  $r^+$  для  $M^+$  имеем

$$2r^- = \sqrt{2}(r^+ + r^-)$$

что для критического отношения радиусов дает

$$r^-/r^+ = 2,44$$

Если отношение  $r^-/r^+$  превышает 2,44, тогда структура NaCl становится невыгодной и может стать более благоприятной структура цинковой обманки, для которой критическое значение  $r^-/r^+$  равно 4,55. Если суммировать все это, то соображения упаковки должны заставить нас ожидать, что различные структуры имеют следующие области стабильности в зависимости от отношения:

$$\text{Структура CsCl} \quad 1 < r^-/r^+ < 1,37$$

$$\text{Структура NaCl} \quad 1,37 < r^-/r^+ < 2,44$$

$$\text{Структура ZnS} \quad 2,44 < r^-/r^+ < 4,44$$

Очевидно, аналогичные доводы можно применить к другим структурам и другим типам ионных соединений.

В связи с тем что модель жесткой сферы является довольно грубым приближением, все эти вычисления только ориентировочные. Конечно, можно ожидать, что в соединениях, где  $r^- \sim r^+$ , будет обнаружена структура CsCl, а при  $r^- \gg r^+$  следует ожидать структуру цинковой обманки. В табл. 2.5 приведены некоторые характерные данные.

Таблица 2.5

Структуры и отношения радиусов для некоторых ионных солей

Структура CsCl		Структура NaCl		Структура ZnS	
соль	$r^-/r^+$	соль	$r^-/r^+$	соль	$r^-/r^+$
CsCl	1,1	NaCl	1,9	ZnS	2,1
CsBr	1,2	NaI	2,3	ZnSe	2,3
CsI	1,3	KCl	1,4	CuCl	1,9
TlCl	1,2	RbI	1,5	CuBr	2,0
TlBr	1,3	RbF	0,92	CuI	2,3
TlI	1,5			BeS	5,1
				BeSe	5,7

Три упомянутые выше структуры для соединений типа  $M^+ X^-$  не являются, конечно, единственными, но они, вероятно, наиболее обычные. Ионные соединения с разным стехиометрическим составом кристаллизуются с образованием разных типов решеток. Многие из них будут упомянуты в дальнейшем, а здесь будут указаны еще две структуры, которые весьма обычны для соединений типа  $M^{2+} X_4^{2-}$  или  $M_2^{2+} X_4^{2-}$ . Одна из них представляет структуру минерала флюорита  $CaF_2$  и показана на рис. 2.6. Если соединение типа



$M^{2+}X_2^-$  кристаллизуется таким же образом, оно, как говорят, имеет *структуру флюорита*; если соединение типа  $M_2^+X^{2-}$  кристаллизуется аналогичным образом, но с ионами  $X^{2-}$ , занимающими положение  $Ca^{2+}$ , и ионами  $M^+$ , занимающими положение  $F^-$ , то говорят, что оно имеет *антифлюоритовую структуру*. Вторую структуру, которую часто обнаруживают у соединений состава 1 : 2 (структура минерала рутила  $TiO_2$ ), называют *структурой рутила*; она показана на рис. 2.7. Некоторые соединения типа  $M_2^+X^{2-}$  кристаллизуются с образованием антирутиловой структуры.

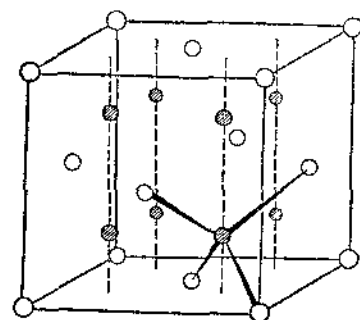


Рис. 2.6 Структура фторита кальция (флюорита).

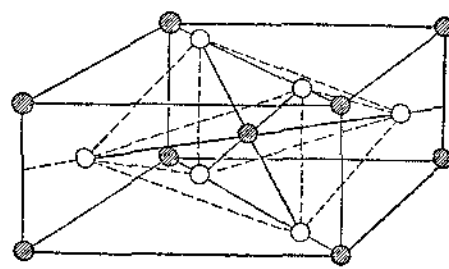


Рис. 2.7 Структура рутила.

Во флюоритовой структуре катионы образуют гранецентрированный куб, а восемь анионов занимают восемь тетраэдрических пустот в этом кубе. Отметим, что каждый катион окружен восемью такими пустотами и поэтому достигает координационного числа 8. В структуре рутила элементарная ячейка не кубическая, а катионы имеют координационное число 6. Следовательно, грубо говоря, из соображений упаковки, если отношение радиусов  $r^-/r^+$  меньше  $\sim 1,37$ , отдается предпочтение структуре флюорита, если больше  $\sim 1,37$ , то структуре рутила.

**Структуры с плотной упаковкой анионов.** Значительное число халькогенидных и галогенидных структур можно представить как плотноупакованные ряды больших анионов с катионами меньших размеров, которые занимают промежуточные положения в этих рядах. Существуют два основных типа плотной упаковки изометрических сфер: гексагональная и кубическая. Оба они строятся из двумерных, плотноупакованных слоев (рис. 2.8, а), расположенных определенным образом. Если один такой слой поместить над другим так, как показано на рис. 2.8, б, что является расположением,

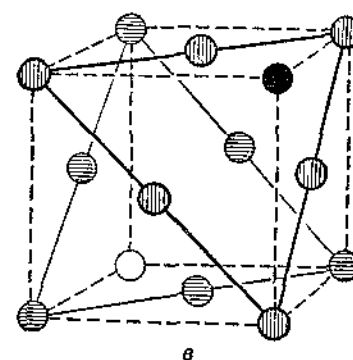
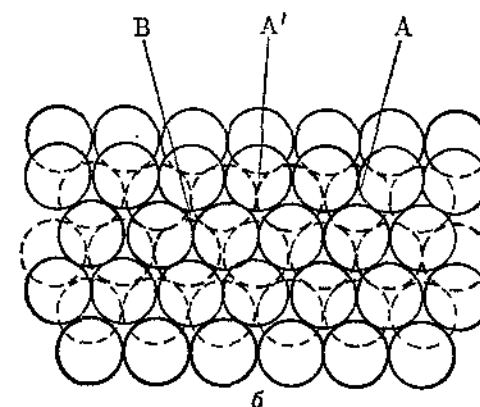
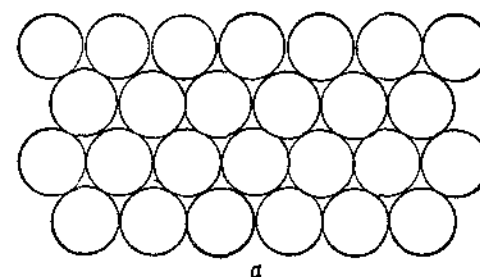


Рис. 2.8. Плотная упаковка сфер.  
а — один слой; б — два слоя, представляющие тетраэдрическое (А, А') и октаэдрическое (В) расположения в — плотная кубическая упаковка.

занимающим минимальный объем, то видно, что образуются как тетраэдрические  $AA'$ , так и октаэдрические пустоты В. Если разместить третий ряд атомов над вторым, то это можно осуществить двумя способами, причем и тот и другой дают минимальный объем. Третий слой можно поместить так, что его сферы расположатся прямо над сферами первого слоя (т. е. над положением  $A'$  на рис. 2.8, б). Если затем добавить четвертый слой так, чтобы его сферы расположились непосредственно над сферами второго слоя, пятый — прямо над третьим слоем и т. д., образуя таким путем последовательность, которую можно записать как 121212..., то получим *гексагональную плотную упаковку* (ГПУ).

С другой стороны, третий слой можно поместить так, чтобы сферы были не над сферами первого слоя, а над положениями В (рис. 2.8, б). Если затем сферы четвертого слоя разместить над сферами первого слоя, сферы пятого слоя над сферами второго и т. д., создавая таким образом последовательность, которую можно обозначить 123123123..., то получим *кубическую плотную упаковку* (КПУ). Это пространственное расположение в действительности идентично кубической гранецентрированной решетке, как видно из рис. 2.8 а; диагонали граней куба определяют плотноупакованный слой, один из них показан на рис. 2.8, в.

Ниже приведены некоторые примеры структур, включающих плотноупакованные анионы. В кристалле NaCl ионы  $Cl^-$  расположены в кубической плотнейшей упаковке (КПУ), а все октаэдрические пустоты заняты ионами  $Na^+$ .  $CdCl_2$  также имеет ионы  $Cl^-$  в КПУ, а каждая вторая октаэдрическая пустота занята  $Cd^{2+}$ , в то время как у  $CdI_2$  ионы  $I^-$  находятся в ГПУ, а ионы  $Cd^{2+}$  занимают половину октаэдрических пустот. Корунд,  $\alpha$ -форма  $Al_2O_3$ , имеет ГПУ ионов кислорода, а  $2/3$  октаэдрических пустот занято катионами. Помимо упомянутых, и другие вещества имеют перечисленные структуры. Структуры обычно называют, ссылаясь на приведенные выше соединения. Таким образом были обсуждены структуры NaCl,  $CdCl_2$ ,  $CdI_2$  и корунда (или  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ).

**Некоторые смешанные окисные структуры.** Существует большое число окислов (а также стехиометрически родственных им галогенидов), содержащих два и более разных видов катионов. Большинство из них встречается в виде одного из нескольких основных структурных типов, названия которых происходят от наиболее важного соединения, имеющего этот тип структуры. Ниже описаны три наиболее распространенных типа структуры:

1. **Структура шпинели.** Соединение  $MgAl_2O_4$ , встречающееся в природе в виде минерала шпинели, имеет структуру КПУ ионов кислорода. Одна восьмая тетраэдрических пустот (в соотношении по 2 на анион) занята ионами  $Mg^{2+}$  и половина октаэдрических пустот (в соотношении 1 на анион) заполнена ионами  $Al^{3+}$ . Эту струк-

туру или ее модификацию, обсуждающуюся ниже, имеют многие другие смешанные окислы металлов типа  $M^{II}M^{III}_2O_4$  (например,  $FeCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $Co^{II}Co^{III}_2O_4$ ), некоторые окислы типа  $M^{IV}M^{II}_2O_4$  (например,  $TiZn_2O_4$  и  $SnCo_2O_4$ ) и некоторые окислы типа  $M_2^{II}M^{VI}O_4$  (например,  $Na_2MoO_4$  и  $Ag_2MoO_4$ ). Эту структуру часто обозначают как  $A[B_2]O_4$ , где в квадратные скобки заключены ионы, расположенные в октаэдрических пустотах.

Важным вариантом этой структуры является *обратная структура шпинели*,  $B[AB]O_4$ , в которой половина ионов В находится в тетраэдрических пустотах, а ионы А, так же как и другая половина ионов В, — в октаэдрических. Такая структура часто наблюдается тогда, когда ионы А обладают более сильным стремлением к октаэдрической координации, чем ионы В. Насколько известно, все шпинели типа  $M^{IV}M^{II}_2O_4$  — обратные, например  $Zn[ZnTi]O_4$ , так же как и многие из  $M^{II}M^{III}_2O_4$ , например  $Fe^{III}[Co^{II}Fe^{III}]O_4$ ,  $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]O_4$  и  $Fe[NiFe]O_4$ .

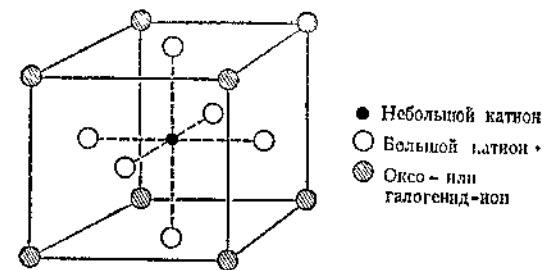


Рис. 2.9. Структура перовскита.

Существует большое число соединений с *беспорядочными шпинельными структурами*, в которых только часть ионов А находится в тетраэдрических пустотах (а соответствующая часть в октаэдрических). Это наблюдается в тех случаях, когда стремления как А-, так и В-ионов занять предпочтительно октаэдрические, а не тетраэдрические пустоты отличаются не очень сильно.

2. **Структура ильменита.** Это структура минерала ильменита  $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$ . Она очень близка к структуре корунда, за исключением того что в ней имеются катионы двух типов. Обычно ее принимают окислы типа  $ABO_3$ , когда два катиона А и В имеют приблизительно одинаковые размеры, но заряд их не обязательно одинаков, только их общий заряд должен быть в сумме равен  $6+$ . Таким образом, в самом ильмените, как и в  $MgTiO_3$  и в  $CoTiO_3$ , катионы имеют заряды  $2+$  и  $4+$ , в то время как в  $\alpha$ - $NaSbO_3$  катионы имеют заряды  $1+$  и  $5+$ .

3. *Структура перовскита.* Минерал перовскит  $\text{CaTiO}_3$  имеет структуру, в которой ионы кислорода и большой катион ( $\text{Ca}^{2+}$ ) имеют расположение КПУ, а меньшие катионы ( $\text{Ti}^{4+}$ ) занимают октаэдрические пустоты, образованные исключительно ионами кислорода (рис. 2.9). Такая структура часто слегка искажена, например в самом  $\text{CaTiO}_3$ , тем не менее имеется множество оксидов типа  $\text{ABO}_3$ , в которых один катион сравним по размеру с  $\text{O}^{2-}$ , а другой много меньше, причем заряды катионов могут изменяться, лишь бы их сумма была равна  $6+$ . Такая структура обнаружена в  $\text{Sr}^{II}\text{Ti}^{IV}\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}^{II}\text{Ti}^{IV}\text{O}_3$ ,  $\text{La}^{III}\text{Ga}^{III}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}^I\text{Nb}^V\text{O}_3$  и  $\text{K}^I\text{Nb}^V\text{O}_3$ , а также в некоторых смешанных флюоридах, например  $\text{KZrF}_3$  и  $\text{KNiF}_3$ .

## 2.7. Другие электростатические взаимодействия

Помимо уже обсуждавшихся электростатических взаимодействий, которые можно назвать ион-ионным взаимодействием, существует несколько других видов взаимодействий, однако они гораздо слабее, но тем не менее часто имеют большое значение. Это — взаимодействие ион-дипольное, диполь-дипольное, ион-индуцированный диполь, диполь-индуцированный диполь и, наконец, индуцированный диполь-индуцированный диполь. Водородная связь, которая большей частью, если не полностью, то частично, обязана своей прочностью электростатическим силам, имеет огромное значение и будет обсуждена подробно в гл. 6. Ее можно представить себе как объединение нескольких названных выше типов взаимодействий, в основном диполь-индуцированный диполь, ион-индуцированный диполь и ион-диполь, зависящих от различных обстоятельств.

Взаимодействие индуцированный диполь-индуцированный диполь представляет собой хорошо известное притяжение, обусловленное взаимодействием вандерваальсовых сил (сравнение его величины с величиной ионных сил было приведено на стр. 55). Вандерваальсовы силы в дальнейшем будут упоминаться и в другом аспекте, в частности для объяснения сжижения и затвердевания инертных газов, для которых вследствие их сферического электронного распределения с полностью заполненными оболочками никакие другие силы притяжения невозможны. Энергии притяжения, обусловленные вандерваальсовыми силами, обычно имеют величину около нескольких килокалорий на моль. Следует также отметить, что действие этих сил проявляется всегда, безотносительно и более или менее независимо от любых других сил — они свойственны самой природе вещества. Эти силы пропорциональны поляризуемости и обратно пропорциональны потенциалам ионизации рассматриваемых молекул, атомов или ионов и действуют на небольших расстоя-

ниях, причем приблизительно обратно пропорционально шестой степени расстояния.

Взаимодействия ион-диполь и ион-индуцированный диполь играют важную роль в химии растворов, объясняя полностью или частично энергии сольватации электролитов в растворителях различной полярности. Например, взаимодействие иона натрия с (вероятно, шестью) молекулами воды, окружающими его в водном растворе, является по крайней мере частично и, очень вероятно, главным образом, электростатическим притяжением между положительным ионом натрия и диполями молекул воды, ориентированными, как это показано на рис. 2.10. Диполь молекулы воды в

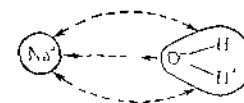


Рис. 2.10 Комбинированное ион-дипольное и ион-индуцированное дипольное взаимодействие иона натрия с молекулами воды в водном растворе.

данном случае становится больше, чем диполь свободной молекулы воды, так как положительный заряд на ионе натрия вызывает дополнительную поляризацию. Таким образом происходит наложение притяжения ион-диполь и ион-индуцированный диполь. В случае систем, состоящих из иона и нейтральной молекулы, не имеющей диполя (например, комплекс бензола с серебром  $\text{AgC}_6\text{H}_6^+$ ), силу притяжения можно рассматривать, по крайней мере отчасти, как обусловленную притяжением ион-индуцированный диполь. Однако в настоящее время нет строгого способа, чтобы различить описанное взаимодействие и подлинно ковалентное взаимодействие, происходящее вследствие перекрывания орбиталей, поскольку оба процесса действительно являются просто разными точками зрения на одно и то же явление.

Взаимодействия диполь-диполь и диполь-индуцированный диполь очень характерны для всех молекул, являющихся полярными в целом, или для молекул, имеющих полярные связи. Силы этого рода, вероятно, дают наибольший вклад в энергию решеток молекулярных соединений.

**Поляризация.** Если два иона,  $\text{A}^+$  и  $\text{B}^-$ , находятся рядом, то, помимо кулоновского притяжения, будет осуществляться и взаимодействие, обусловленное взаимной *поляризацией*. Чем меньше по размеру и более высоко заряжен катион, тем больше он будет стремиться нарушить распределение заряда в соседнем анионе. Количественным критерием этой поляризующей силы катиона служит отношение его заряда к радиусу. В то же время поляризуемость

аниона будет расти с ростом его размера и заряда. При прочих равных условиях из двух анионов больший будет более поляризуем, так как его внешние электроны находятся дальше от ядра. В то же время более отрицательный из двух изоэлектронных анионов, например  $O^{2-}$  и  $F^{-}$ , будет больше по размеру и более поляризуем, так как внешнее электрон-электронное отталкивание расширяет электронное облако. Поскольку катионы обычно меньше анионов, считают, что поляризация катиона анионом в большинстве случаев ничтожна (возможно,  $CsF$  является исключением). Поэтому можно ожидать, что форма свободных ионов и близко расположенных ионов будет до некоторой степени подобна той, какая приведена на рис. 2.11.

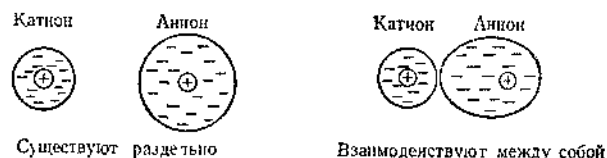


Рис. 2.11. Схема поляризации электронного облака большого аниона катионом малого размера.

Ковалентную связь можно рассматривать как случай ионной связи, при котором поляризация анионов настолько велика, что дает заметное увеличение электронной плотности между ядрами. Несмотря на то что такая точка зрения несколько ограничена, когда речь идет о количественном рассмотрении, и в общем не является заменой квантовомеханического рассмотрения ковалентной связи, она все же имеет определенные достоинства в качестве общего подхода к пониманию существа связей, которые являются главным образом ионными, с небольшой долей ковалентности.

В качестве примера рассмотрим точки плавления некоторых «ионных» галогенидов щелочноземельных элементов (табл. 2.6). Точки плавления хлоридов равномерно возрастают по мере увеличения катиона, в то время как точки плавления галогенидов кальция систематически уменьшаются по мере увеличения аниона. Другими словами, в общем точки плавления изменяются обратно пропорционально величине поляризации аниона катионом. Обнаружено также, что чем больше вероятность поляризации, тем ниже теплота сублимации (в агрегаты ионов) и тем больше растворимость в неполярных растворителях. Например,  $LiCl$  растворяется в многочисленных органических жидкостях, в то время как  $NaCl$  и другие хлориды щелочных металлов не растворяются. Причины поведения такого рода заключаются в следующем. В твердом теле, где

Таблица 2.6

Температуры плавления и ионные радиусы [А] некоторых галогенидов щелочноземельных металлов

Соединение	Катион	Анион	t пл., °C
$BeCl_2$	0,31	1,81	405
$MgCl_2$	0,65	1,81	712
$\left\{ \begin{array}{l} CaF_2 \\ CaCl_2 \\ CaBr_2 \\ CaI_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,36 \\ 1,81 \\ 1,95 \\ 2,16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1392 \\ 772 \\ 730 \\ 575 \end{array} \right.$
$SrCl_2$	1,13	1,81	872
$BaCl_2$	1,35	1,81	960
$RaCl_2$	1,50 (вычисл.)	1,81	~ 1000

каждый анион симметрично окружен катионами, поляризация анионов не имеет большого значения, так как различные растягивающие силы, создаваемые катионами и действующие в разных направлениях, вследствие симметрии уравновешиваются. Следовательно, поляризуемость аниона и поляризующая сила катиона оказывают небольшое влияние на энергию решетки. Однако для ионных пар или других агрегатов [например,  $(LiI)_n$ ] в газовой фазе, в растворе или в расплаве поляризация значительно способствует устойчивости системы; следовательно, эти фазы имеют «экстрастабильность» по сравнению с кристаллами, в результате чего растворимость оказывается выше, а точки плавления и энергии сублимации — ниже.

Как будет видно из последующего, первые ряды элементов, особенно  $Li$ ,  $Be$  и  $B$ , имеют определенное химическое сходство со вторыми членами следующих групп. Таким образом, если свойства соединений лития отличаются от свойств соответствующих соединений щелочных металлов, они часто напоминают свойства соединений магния. Хотя  $Na^+$  и  $Mg^{2+}$  изоэлектронны, а  $Li^+$  и  $Na^+$  имеют одинаковый заряд, тем не менее сходство между  $Li^+$  и  $Mg^{2+}$  также велико, поскольку они оба оказывают большее поляризующее действие, чем  $Na^+$ . Однако этот тип сходства, возможно, не стоит слишком подчеркивать. Так, отношение заряда к радиусу для  $Li^+$  (1,47) отличается от такого же отношения для  $Na^+$  (1,05) меньше, чем от такого же соотношения для  $Mg^{2+}$  (3,08). Следовательно, основная идея, что ковалентные связи обусловлены только искажением ионов, является слишком большим упрощением.

## Литература

- Dunitz J. D., Orgel L. E., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 1 (1960).  
Несмотря на то что рассматривается главным образом стереохимия соединений переходных металлов, в работе имеется много ценных данных и, кроме того, приведена обширная библиография.
- Gebman W. G., J. Chem. Educ., 40, 54 (1963).  
Ионные кристаллы.
- Ketelaar J. A., Chemical Constitution, Elsevier, New York, 1958.
- Ladd M. F. C., Lee W. H., in Reiss H., ed., Progr. Solid State Chem., Vol. 1, Pergamon Press, London, 1964.  
Каталог энергий решеток.
- Moody G. J., Thomas J. D. R., J. Chem. Educ., 42, 204 (1965).  
Использование цикла Борна — Габера: данные по галогенидам с примерами.
- Parker A. J., Quart. Rev., 16, 163 (1962).  
Влияние сольватации на свойства и реакции анионов в апротонных растворителях. Содержит много необычных и полезных сведений.
- Pauling L., Nature of the chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960\*.
- Rice O. K., Electronic Structures and Chemical Binding, McGraw-Hill, New York, 1940.  
Книга охватывает лишь неорганические соединения и содержит раздел об ионных соединениях.
- Roselaar L. C., Educ. in Chem., 2, 135 (1965).  
Обсуждение растворимости солей, термодинамические данные.
- Slater J. C., J. Chem. Phys., 41, 3199 (1964).  
Обсуждение атомных и ионных радиусов и набор эмпирических атомных радиусов.
- Stern K. H., Amis E. S., Chem. Rev., 59, 1 (1959).  
Исчерпывающий обзор по размерам ионов в кристаллах и растворах.
- Van Arkel A. E., Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry, 2nd ed., Interscience, New York, 1957.  
Небольшая, общего характера, легко читаемая книга по природе связи с хорошей главой об ионных веществах.
- Waddington T. C., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1, 157 (1959).  
Квалифицированное рассмотрение циклов Борна — Габера, энергий решеток и их роли в неорганической химии с многочисленными данными и библиографией.
- Ward R., Progr. Inorg. Chem., 1, 465 (1959).  
Строение и свойства смешанных оксидов металлов (см. также литературу к гл. 13).
1. Waddington T. C., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1, 157 (1956).  
2. Halliwell H. F., Nyburg S. C., Trans. Faraday Soc., 59, 1126 (1963).  
3. Blake A. B., Cotton F. A., Inorg. Chem., 2, 906 (1963).

\* Есть русский перевод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947. — Прим. перев.

## 3

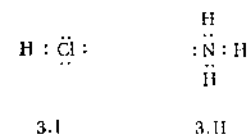
ПРИРОДА  
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

## ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС)

## 3.1. Введение; связь, образованная парой электронов (по Льюису)

В этой главе будет дан общий обзор характера сил, которые удерживают связанные атомы в химических соединениях. Ранее уже был рассмотрен очень простой случай кристаллических ионных соединений, в которых, как правило, атом металла, имеющий небольшое число непрочно связанных внешних электронов, может потерять их полностью, а один или несколько атомов неметаллов, имеющих конфигурацию, близкую к конфигурации инертного газа, могут принять эти электроны; образующиеся при этом ионы образуют все вместе ионную кристаллическую решетку. В таком случае не возникает химических связей в обычном смысле слова.

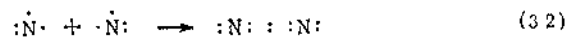
Обычно пользуются термином «связь» для описания соединения пары атомов, как, например, атомов H и Cl в молекуле HCl или атома N и одного из атомов H в молекуле NH<sub>3</sub>. Студент, изучающий химию, уже знаком со способом обозначения электронов в атомах и молекулах по методу Льюиса точками, поэтому здесь молекулы HCl и NH<sub>3</sub> представлены формулами 3.1 и 3.11



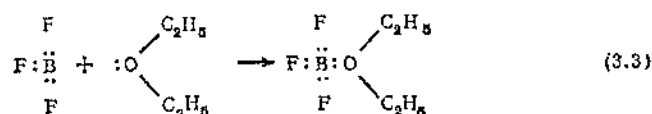
Основная идея теории Льюиса заключается в том, что химическая связь обусловлена тем, что два атома совместно владеют одной (или более) парой электронов. Таким образом, связь в HCl возникает при объединении в пару электронов атома водорода и одного электрона атома хлора [уравнение (3.1)]



В других, хотя и менее обычных, случаях возникают две или три пары электронов [уравнение (3.2)]



Более того, не обязательно, чтобы электроны, образующие связь, принадлежали двум разным атомам. Существует, например, *координационная связь*, образование которой иллюстрирует уравнение (3.3).



Все эти различные связи, простые (ординарные) или кратные, называют *ковалентными связями*. Однако даже в таком простом приближении можно понять различие между неполярными ковалентными и полярными ковалентными связями. В гомоядерных двухатомных молекулах одна или несколько пар электронов в равной мере принадлежат атомам, и, следовательно, в системе ядро — электроны — ядро нет никакой полярности. Однако в гетероядерных двухатомных молекулах один из атомов может вообще обладать большим сродством к электрону, чем другой, и связь поэтому может стать полярной, как показано в формуле 3.III:



3.III

Собственную полярность связи не следует путать с полярностью молекулы в целом, что может быть вызвано другими причинами, которые будут рассмотрены в разд. 4.4.

Эти простые идеи были сформулированы до появления волновой механики. Показано, что квантовая теория не только подтверждает их полезность, но позволяет усовершенствовать и расширить их. Большая трудность применения волновой механики к химическим проблемам заключается в том, что уравнения оказываются очень сложными для решения их аналитическим и точным путем. Поэтому основной функцией молекулярной квантовой механики являются поиск приближенных решений этих уравнений и на базе этих приближений выявление действующих факторов и их относительной важности без попыток количественных расчетов.

### 3.2. Двухэлектронные связи с точки зрения квантовой механики

Если имеются два атома (для простоты — два атома водорода), которые бесконечно удалены друг от друга, то волновая функция этой системы имеет вид

$$\psi = \psi_A \psi_B \quad (3.4)$$

где  $\psi_A$  — волновая функция одного атома водорода,  $\psi_B$  — волновая функция другого атома водорода,  $\psi$  — общая волновая функция системы. Уравнение (3.4) справедливо в том случае, если ни один из атомов не влияет на другой, что, естественно, возможно при значительном удалении друг от друга. Кроме того, полная энергия системы должна быть равна

$$E^0 = E_A + E_B = 2E_H \quad (3.5)$$

Этот результат можно легко получить, если уравнения (3.4) подставить в волновое уравнение

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

$$\mathcal{H}(\psi_A \psi_B) = \psi_A \mathcal{H} \psi_B + \psi_B \mathcal{H} \psi_A = \psi_A (-E_B) \psi_B + \psi_B (-E_A) \psi_A = -(E_A + E_B) (\psi_A \psi_B) = E^0 \psi \quad (3.6)$$

Прделанная операция совершенно точна, но она, пожалуй, бесполезна, так как интересно было получить при расчетах энергию системы, в которой атомы водорода приближены друг к другу и образуют связь. Энергия этой системы  $E'$  меньше, чем  $E^0$ , на величину, которую назовем *энергией связи*. Однако первая попытка подсчитать энергию связи делает полезным приведенное выше рассуждение, рассматривающее волновую функцию.

Начнем с предположения, что волновая функция в уравнении (3.4) остается достаточно хорошим приближением, даже если атомы близко подходят друг к другу. Перепишем формулу в более точной форме

$$\psi_1 = \psi_A (1) \psi_B (2) \quad (3.7)$$

в которой электрон 1 припишем ядру А и электрон 2 ядру В. Теперь для того, чтобы рассчитать энергию системы, необходимо решить волновое уравнение для малых значений межатомных расстояний. Для этого сначала преобразуем его следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi &= E\psi \\ \psi^* \mathcal{H}\psi &= \psi^* E\psi = E \psi^* \psi \\ \int \psi^* \mathcal{H}\psi d\tau &= E \int \psi^* \psi d\tau \\ E &= \frac{\int \psi^* \mathcal{H}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Заметим, что в этом преобразовании записано  $\psi^* E \psi = E \psi^* \psi$  потому, что  $E$  представляет собой просто числовую величину, в то время как  $\psi^* \mathcal{H} \psi$  не может быть преобразована так, поскольку  $\mathcal{H}$  является не просто числом, а символом операции, которая, будучи произведена над какой-либо функцией, преобразует ее в другую функцию.

На малых расстояниях этот гамильтониан содержит слагаемые, включающие величины, обратные расстоянию электрона 1 от ядра В, расстоянию электрона 2 от ядра А, и  $r_{12}$  — расстояние между двумя электронами. В случае если атомы сильно удалены друг от друга, обратные величины становятся столь малыми, что ими можно

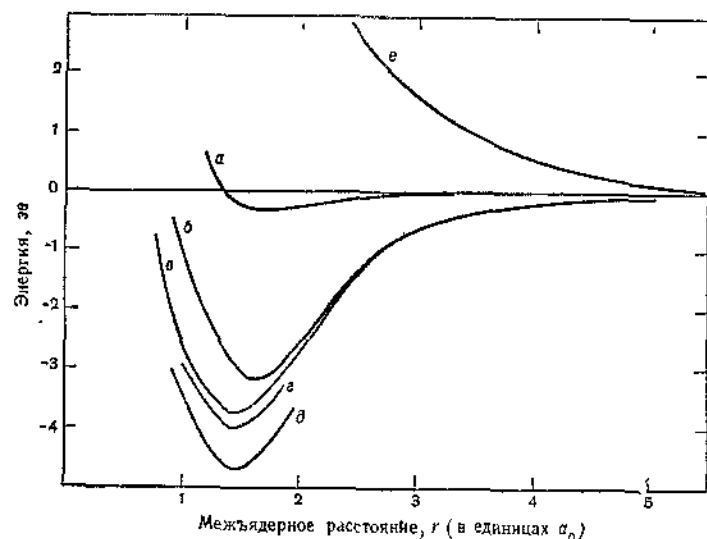


Рис. 3.1 Кривые потенциальной энергии молекулы водорода.

пренебречь, но, как только атомы сближаются, эти величины становятся значительными. Таким образом, числитель правой части уравнения (3.8) представляет собой функцию межъядерных расстояний  $r$ . Если вычислить энергию как функцию межъядерных расстояний, которые могут быть получены трудоемким решением уравнения (3.8), то результаты будут соответствовать кривой  $a$  на рис. 3.1. Таким образом найдено, что энергия системы уменьшается (на  $\sim 1/4$  эв при минимуме) при сближении атомов, обнаруживая минимум при  $r = 1,7a_0$ . Кривая  $e$  соответствует отталкиванию атомов водорода друг от друга; можно увидеть, что расчетные результаты справедливы качественно, но с количественной стороны они мало интересны.

Можно улучшить результаты, исправив ошибку в волновой функции. Уравнение (3.7) констатирует, что известно о принадлежности электрона 1 атому А и электрона 2 атому В. На самом деле этого и нельзя знать, поскольку эти электроны ничем не различаются, и нельзя приказать им с самого начала быть порознь и, что более важно, невозможно проследить за одним из электронов в системе, содержащей несколько электронов. Это связано с тем, что волновая механика не указывает, где находится определенный электрон, но только говорит о вероятности нахождения его в данном месте. Таким образом, нет больших оснований для использования  $\psi_1$  в качестве приближенной волновой функции по сравнению с  $\psi_2$

$$\psi_2 = \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (3.9)$$

Следовательно, если каждая из них справедлива в равной степени, используем обе функции, т. е.

$$\psi_{\text{ков}} = (\psi_1 + \psi_2) \quad (3.10)$$

где  $\psi_{\text{ков}}$  — ковалентная функция.

Если теперь рассчитать энергию как функцию  $r$ , используя уравнение (3.10), то получим кривую  $b$  на рис. 3.1, которая, очевидно, является значительно лучшим приближением и указывает, что тогда, когда учтена неразличимость электронов, основное приближение не столь нереалистично.

Дальнейшие улучшения в результатах можно получить при изменениях  $\psi_{\text{ков}}$  в согласии с физической интуицией;  $\psi_{\text{ков}}$  представляет собой лишь комбинацию волновых функций водорода. Несмотря на то что были внесены поправки в предположение, что на больших расстояниях один электрон не влияет на другой, можно также ожидать, что если они тесно сблизятся, то выражения  $\psi_A$  и  $\psi_B$  будут во всяком случае количественно отличаться от невозмущенных орбиталей атома водорода. Подобно тому как используют представление волновой функции атома водорода для многоэлектронного атома, но допускают, что электроны в различной степени взаимно экранируют друг друга от заряда ядра, то можно допустить экранирование и в молекуле  $H_2$ . Тогда можно сделать это снова, используя для эффективного заряда ядра число  $Z^*$  вместо  $Z=1$ . В результате получим кривую  $c$  (рис. 3.1). Теперь найдем энергию связи, равную 3,76 эв, которая довольно близка к экспериментальному значению 4,72 эв. Известно и другое уточнение, которое можно непосредственно сделать, и для рассмотрения его введем понятие резонанса.

В волновой функции типа (3.10) видоизменяем точные формы  $\psi_A$  и  $\psi_B$ , допуская только одну возможность, а именно что один электрон ассоциирован с одним атомом, а другой электрон с другим атомом. Но, конечно, может существовать определенная

вероятность того, что оба электрона могут случайно оказаться на одной атомной орбитали. Волновые функции, описывающие такое состояние, могут иметь вид  $\psi_A(1)\psi_A(2)$  и  $\psi_B(1)\psi_B(2)$ , и вследствие того, что  $\psi_A$  и  $\psi_B$  формально идентичны, нельзя предпочесть одну из них другой. Поэтому используем обе, как в следующем выражении:

$$\psi_{\text{ион}} = \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2) \quad (3.11)$$

Волновая функция (3.10) названа  $\psi_{\text{ков}}$  (ковалентной), потому что она констатирует, что электронная пара принадлежит обоим атомам (в этом случае она принадлежит в равной мере обоим атомам, поскольку они идентичны); аналогично функцию (3.11) назовем  $\psi_{\text{ион}}$  (ионной), так как она представляет собой состояние, в которое делают вклад ионные формы. Способ, которым объединяют уравнения (3.10) и (3.11), следует записать следующим образом:

$$\psi = (1 - 2\lambda + 2\lambda^2)^{-1/2} [(1 - \lambda)\psi_{\text{ков}} + \lambda\psi_{\text{ион}}] \quad (3.12)$$

где  $\lambda$  — коэффициент смешения, который показывает теперь, в какой мере ионная волновая функция смешана с ковалентной волновой функцией. Введем также нормирующий фактор. Необходимо выполнить большое число утомительных вычислений, чтобы определить, какое значение  $\lambda$  дает лучшее (т. е. наименьшее) значение энергии. Оно оказалось примерно равным  $1/5$ , и новое значение минимума энергии теперь равно  $4,10 \text{ эв}$ . Кривая  $\epsilon$  (рис. 3.1) показывает часть функции потенциальной энергии, полученной при помощи волновой функции типа (3.12).

Связь в молекуле  $\text{H}_2$  по существу описана следующим образом. Были выбраны орбитали каждого атома  $\psi_A$  и  $\psi_B$ , каждая с одним электроном, и объединены волновые функции этих орбиталей в волновую функцию одновременно двух электронов, а именно  $\psi_A(1) \times \psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$ . Эту операцию называют спариванием электронов, и метод валентных связей (ВС) называют методом электронных пар. Существует другое важное значение этой операции, которое до сих пор нельзя было разобрать подробнее. Волновую функцию связанных электронов, подобно простой атомной волновой функции, можно описать набором квантовых чисел. Какими бы ни были эти квантовые числа, ясно, что оба связанных электрона имеют тот же набор, так как из характера уравнения (3.12) следует, что их распределение в пространстве идентично. Поэтому они должны отличаться по своим значениям  $m_s$ , для того чтобы удовлетворить принципу Паули. Назовем этот набор различных значений  $m_s$  двумя электронами *спариванием спинов* или просто *спариванием*. В результате можно установить общее правило, заключающееся в том, что только тогда, когда происходит спаривание спинов, возникают силы притяжения и, следовательно, образуется электронная пара связи. Кривая  $\epsilon$  на рис. 3.1 соответствует изменению потенци-

альной энергии при сближении атомов водорода таким образом, что их спины остаются неспаренными, т. е. атомов с соответственно одинаковыми квантовыми числами. Видно, что силы взаимодействия приводят к сильному отталкиванию, и такое состояние называют *репульсивным состоянием*.

Очевидно, эти принципы можно использовать для описания разных химических связей, и они представляют собой льюисовскую теорию электронных пар в терминах квантовой механики. Какие бы ни были взяты два атома, каждый из которых имеет по крайней мере неспаренный электрон, они могут соединиться с образованием связи, в которой эти два электрона спарены. Например, два атома лития (каждый с конфигурацией  $1s^2 2s$ ) соединяются с образованием молекулы  $\text{Li}_2$  при спаривании их  $2s$ -электронов, а атомы хлора, имеющие конфигурацию  $[\text{Ne}]3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$ , соединяются, спаривая свои  $3p_z$ -электроны.

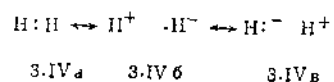
Образование кратных связей можно рассмотреть таким же образом. Так, два атома азота, каждый из которых имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ , соединяются и образуют тройную связь при спаривании электронов на соответствующих  $p$ -орбиталях. Аналогично можно рассмотреть метиленовый радикал  $\text{H}_2\text{C}^*$ , поскольку он имеет два неспаренных электрона, то два радикала соединяются, образуя этилен с двойной связью. Существует один случай, в котором простой метод ВС ведет к качественно некорректному предсказанию электронного строения, — молекула  $\text{O}_2$ . Атом кислорода в основном состоянии имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ , и поэтому можно ожидать, что два атома соединятся, образуя две двух-электронные связи. Действительно, для молекулы  $\text{O}_2$  энергия связи указывает на двойную связь, но эта молекула имеет также два неспаренных электрона, т. е. такое сочетание факторов, которое трудно осмыслить и еще труднее предсказать, опираясь на метод валентных связей. Эта неудача обусловлена не какими-то фундаментальными ошибками в методе ВС, а слишком грубым приближением. Однако метод молекулярных орбиталей (МО) даже в грубом приближении дает правильные результаты для  $\text{O}_2$ , как будет показано в дальнейшем.

### 3.3. Резонанс

Волновую функцию [уравнение (3.12)] можно интерпретировать при помощи простых электронных (точечных) схем. Эти три *канонические формы* (3.IVa, 3.IVб, 3.IVв)

\* Обычно радикалом называют группу химически связанных атомов, имеющую один неспаренный электрон; поэтому группа  $\text{CH}_2$  по существу не является радикалом, поскольку в ней нет неспаренных электронов, если иметь в виду электронную конфигурацию атома углерода  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2$ . — Прим. ред.



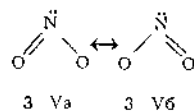


отвечают соответственно волновым функциям

$$\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1), \quad \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)$$

Двухконечные стрелки между ними указывают на то, что они находятся в *резонансе* одна с другой или что действительное электронное состояние молекулы представляет собой *резонансный гибрид* этих трех структур. Концепция резонанса весьма полезна, если только ее правильно истолковывать. Молекула  $\text{H}_2$  *никогда ни в один из моментов ее нормального основного существования* не имеет ни одной из трех изображенных структур. Взятые сами по себе, они являются вымыслом, плодом нашего воображения, но, как было показано в предыдущем разделе, можно получить удовлетворительное описание молекулы в предположении, что она существует в состоянии, которое является гибридом всех трех структур в определенном соотношении.

Перед тем как продолжить рассмотрение других примеров резонанса, следует сделать несколько замечаний о математическом обосновании концепции резонанса. Уже было показано, что для  $\text{H}_2$ , если вместо просто  $\psi_{\text{ков}}$  использовать нормированную функцию  $(1-\lambda)\psi_{\text{ков}} + \lambda\psi_{\text{ион}}$ , то получим меньшее и более близкое к правильному значение энергии системы. Если использовать  $\psi_{\text{ион}}$  самостоятельно, то получим чрезвычайно высокое значение энергии. Однако *линейная комбинация* этих двух величин приводит к значению энергии, которая меньше, чем величины энергии для каждого слагаемого отдельно. Величину, на которую энергия смешанного состояния меньше энергии более устойчивого из двух простых состояний, называют *энергией резонанса*. Проще увидеть, как она естественно появляется при решении волнового уравнения, если взять пример, в котором две канонические формы эквивалентны. Так, для нитрит-иона  $\text{NO}_2^-$  запишем две канонические формы, 3.Va и 3.Vб.



Каждую из этих форм можно описать волновыми функциями  $\psi_{Va}$  и  $\psi_{Vб}$ , и каждая из этих волновых функций должна дать одну и ту же энергию  $E^0$ , если использовать волновое уравнение с прибли-

женным гамильтонианом  $\mathcal{H}$

$$\begin{aligned} E^0 &= \frac{\int \psi_{Va}^* \mathcal{H} \psi_{Va} d\tau}{\int \psi_{Va}^* \psi_{Va} d\tau} = \frac{\int \psi_{Vб}^* \mathcal{H} \psi_{Vб} d\tau}{\int \psi_{Vб}^* \psi_{Vб} d\tau} \\ &= \frac{\int \psi_{Vб}^* \mathcal{H} \psi_{Vб} d\tau}{\int \psi_{Vб}^* \psi_{Vб} d\tau} = \int \psi_{Vб}^* \mathcal{H} \psi_{Vб} d\tau \end{aligned} \quad (3.13)$$

и предположить, что как  $\psi_{Va}$ , так и  $\psi_{Vб}$  уже нормированы. Если математически рассмотреть резонанс, описанный выше, следует решить волновое уравнение, используя тот же гамильтониан, но с линейной комбинацией  $\psi_{Va}$  и  $\psi_{Vб}$ . Из соображений симметрии очевидно, что это должна быть линейная комбинация, в которой оба члена имеют одинаковый вес. Теперь рассмотрим, что произойдет, если определить энергию  $E'$ , используя эту волновую функцию:

$$\begin{aligned} E' &= \frac{\int (\psi_{Va}^* + \psi_{Vб}^*) \mathcal{H} (\psi_{Va} + \psi_{Vб}) d\tau}{\int (\psi_{Va}^* + \psi_{Vб}^*) (\psi_{Va} + \psi_{Vб}) d\tau} \\ &= \frac{\int \psi_{Va}^* \mathcal{H} \psi_{Va} d\tau + \int \psi_{Va}^* \mathcal{H} \psi_{Vб} d\tau + \int \psi_{Vб}^* \mathcal{H} \psi_{Va} d\tau + \int \psi_{Vб}^* \mathcal{H} \psi_{Vб} d\tau}{\int \psi_{Va}^* \psi_{Va} d\tau + \int \psi_{Vб}^* \psi_{Vб} d\tau + \int \psi_{Va}^* \psi_{Vб} d\tau + \int \psi_{Vб}^* \psi_{Va} d\tau} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Если учесть, что функции  $\psi_{Va}$  и  $\psi_{Vб}$  нормированы, и ввести следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \int \psi_{Va}^* \psi_{Vб} d\tau &= \int \psi_{Vб}^* \psi_{Va} d\tau = S \\ \int \psi_{Va}^* \mathcal{H} \psi_{Vб} d\tau &= \int \psi_{Vб}^* \mathcal{H} \psi_{Va} d\tau = E_R \end{aligned}$$

то на основании уравнения (3.13) уравнение (3.14) можно переписать в виде

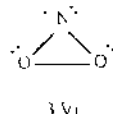
$$E' = \frac{E^0 + E_R}{1 + S} \approx E^0 + E_R \quad (3.15)$$

поскольку величина  $S$ , называемая интегралом перекрытия, обычно мала по сравнению с 1. Таким образом,  $E'$  меньше, чем  $E^0$ , на величину  $E_R$  — энергию резонанса.

Равенство двух интегралов, называемых энергией резонанса  $E_R$ , верно, пока  $\psi_{Va}$  и  $\psi_{Vб}$  являются волновыми функциями, приводящими к одной и той же энергии. Более того, величина таких ин-

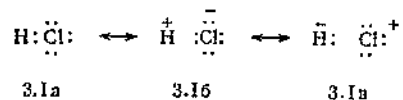
\* Она меньше, потому что все три величины по своему характеру отрицательны.

тегралов быстро уменьшается с ростом различия в энергиях, даваемых  $\psi_{Va}$  и  $\psi_{Vb}$  раздельно в случае двух неэквивалентных волновых функций. Таким образом, стабилизация молекулы за счет резонанса максимальна, если канонические формы, входящие в гибриды, близки по энергиям и лучше всего, если они идентичны. Можно было бы, например, сделать расчет, используя волновую функцию  $(\psi_{Va} + \psi_{Vb} + \lambda\psi_{Vb})$ , где  $\psi_{Vb}$  описывала бы структуру 3.Vb.



Из различных соображений (например, что расстояние O—O много больше, чтобы возможно было образование прочной O—O-связи, тогда как приходится отказаться от более прочной N—O-связи) структура 3.Vb должна была бы иметь намного большую энергию, чем структуры 3.Va или 3.Vб, и этот расчет с использованием  $(\psi_{Va} + \psi_{Vb} + \lambda\psi_{Vb})$  не мог дать существенно меньшей энергии, чем получили бы, используя просто  $(\psi_{Va} + \psi_{Vb})$ .

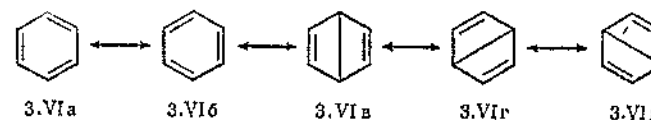
Молекула водорода является примером ковалентно-ионного резонанса. Поскольку структуры 3.IVб и 3.IVв важны при точном описании связей с точки зрения метода ВС, связь имеет частично ионный характер. Однако полярность, которую вводит структура 3.IVб, строго сбалансирована с полярностью, вводимой структурой 3.IVв, так что связь не обладает никакой чистой полярностью. Поэтому ее называют неполярной ковалентной связью. Важно не путать полярность и ионный характер, хотя, к сожалению, в литературе имеется большое число примеров такой путаницы. Если обратиться к гетероядерным двухатомным молекулам, то неизменно будем наблюдать связи, которые имеют как ионный, так и полярный характер. Даже у чистой ковалентной канонической структуры HCl (3.Ia) есть полярность связи, так как два разных атома неизбежно имеют различное сродство к электронной паре, следовательно, эта пара находится в совместном владении обоими атомами, но не в равной мере. Можно также ожидать, что некоторый вклад будут давать ионные структуры 3.Iб и 3.Iв. Вследствие того что



а) водород и хлор имеют почти равный первый потенциал ионизации, но б) хлор имеет значительно большее сродство к электрону, чем водород, структура 3.Iв энергетически несравненно менее выгодна и, следовательно, вносит в резонансный гибриды значительно

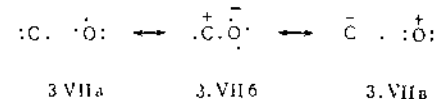
меньший вклад, чем структура 3.Iб. Поскольку полная схема использована здесь в основном качественно, то обычно можно игнорировать структуру 3.Iв и считать, что ионно-ковалентный резонанс в HCl достаточно адекватно описывается резонансом структур 3.Ia ↔ 3.Iб.

Можно привести еще два примера резонансного описания, чтобы завершить обсуждение. Это классический случай бензола (3.VI), для которого важное значение имеют по крайней мере пять канонических структур



Формы 3.VIa и 3.VIб являются хорошо известными структурами Кекуле, и они вносят наибольший вклад в гибриды, в то время как структуры Дьюара 3.VIв — 3.VId значительно менее важны. Оценку энергии резонансной стабилизации можно сделать следующим образом. Из эмпирических данных средних энергий C=C-, C—C- и C—H-связей можно оценить энергию наиболее устойчивой канонической формы 3.VIa (или 3.VIб). Термохимические измерения показывают, что эффективная энергия бензола на 35—40 ккал/моль меньше. Действительно, поправка должна быть внесена в резонансную энергию, подсчитанную таким образом, если учесть, что молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, а следовательно, и гипотетические структуры 3.VIa и 3.VIб должны быть такими же. Если оценить энергию для структур 3.VIa или 3.VIб, используя эмпирические энергии связей, то получим данные, которые относятся к молекуле, в которой двойные связи имеют длину ~1,35 Å и простые связи ~1,54 Å. Таким образом, чтобы оценить энергию структур, таких, как 3.VIa или 3.VIб, с равными длинами связей, необходимо повысить предварительно установленное значение энергии на величину, необходимую для растяжения и сжатия различных связей, а это приведет к увеличению оценки энергии резонанса.

Молекулу CO можно рассматривать как резонансный гибриды следующих канонических структур:



Полинг установил, что все три структуры имеют примерно одинаковую значимость, а это находится в соответствии с низким

дипольным моментом молекулы ( $0,1 D$ ), хотя очень короткая длина связи ( $1,13 \text{ \AA}$ ) могла привести к предположению, что структура 3.VIIb имеет преобладающее значение. Малый дипольный момент, вероятно, можно объяснить малым вкладом структур 3.VIIa и 3.VIIб, если учесть полярность, обусловленную моментом неподеленной пары электронов (см. гл. 4).

В заключение следует рассмотреть ошибки, связанные с представлением отдельных канонических форм в виде физически реально существующих структур. Комбинируем две или более волновые функции, с тем чтобы общая волновая функция могла представить различие в распределении электронов относительно фиксированного и постоянного скелета ядер атомов. Теперь, если такая молекула, которая представлена формулой 3.Va или 3.Vб, для  $\text{NO}_2$  существует реально, следует ожидать, что расстояние  $\text{N}=\text{O}$  должно быть заметно короче, чем расстояние  $\text{N}-\text{O}$ . Так, 3.Vб не может быть получено из 3.Va просто перераспределением электронов. Пришлось бы также переместить ядро в скелете молекулы, но это действие не укладывается в рамки концепции резонанса в целом. Таким образом, структуры 3.Va и 3.Vб не могут представить реальную молекулу, а только гипотетическую. В последующем рассмотрении теории молекулярных орбиталей будет приведен альтернативный и может быть в некотором отношении более реалистичный метод, дающий те же результаты.

### 3.4. Энергии возбуждения (промотирования) и валентные состояния

В основном состоянии атом углерода имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$  и, следовательно, имеет только два неспаренных электрона. Поэтому, кажется, следовало бы ожидать, что с атомами X, имеющими один неспаренный электрон (H, F, Cl и т. д.), наиболее устойчивые производные его должны были бы быть типа  $\text{CX}_2$ . Конечно, это противоречит фактам — его более устойчивые соединения с такими атомами обладают структурой типа  $\text{CX}_4$ , например  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$ . Чтобы объяснить это, следует предположить, что электронная конфигурация атома углерода меняется так, что появляются четыре неспаренных электрона перед тем, как он соединяется с четырьмя атомами X. Для такого четырехвалентного состояния можно записать энергетически низшую конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ , и такой конфигурации соответствует энергия, примерно на  $97 \text{ ккал}$  большая, чем  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ -конфигурации. Чтобы понять почему, атом углерода приносит эту жертву стабильности, рассмотрим диаграмму уравнений энергии для метана (рис. 3.2).

Энтальпия образования  $\text{CH}_4(\text{г})$  из  $\text{C}(\text{тв})$  и  $2\text{H}_2(\text{г})$  равна  $-18 \text{ ккал/моль}$ . Отдельные ступени образования  $\text{CH}_4(\text{г})$ , при помощи которых можно проанализировать весь процесс в целом, приведены на правой стороне рисунка. Сначала четыре атома водорода, каждый с неспаренным электроном, необходимо получить из  $2\text{H}_2$ . Затем графит должен быть испарен с образованием атомов углерода

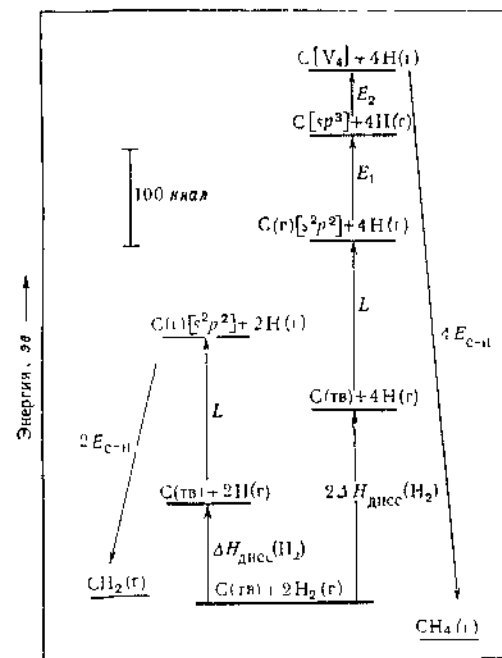


Рис. 3.2. Диаграмма, иллюстрирующая различные энергии возбуждения при образовании  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_2$ .

в их основном состоянии, что потребует затраты энергии  $L$ . Газообразный углерод должен быть возбужден до состояния  $sp^3$  (сокращенно вместо  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ ), что требует, как уже было упомянуто, энергии  $E_1 = 97 \text{ ккал}$ . Однако атом углерода в этом состоянии еще не способен легко образовывать связи — он еще должен возбудиться (промотироваться) до своего четырехвалентного состояния, обозначенного  $V_4$  (причины этого будут в деталях позже рассмотрены, при разборе вопросов гибридизации). Затем образуются четыре связи с четырьмя атомами водорода, при этом освобождается количество энергии, соответствующее энергии четырех  $\text{C}-\text{H}$ -связей. Несмотря на то что общая энергия, требуемая на ступенях от диссоциации  $2\text{H}_2$  до промотирования  $\text{C}(\text{тв})$  до  $\text{C}[\text{IV}]$ , равна примерно

560 ккал, общие затраты энергии благоприятствуют процессу, так как образуются четыре прочные связи. Теперь рассмотрим образование гипотетического  $\text{CH}_2$ . Чтобы это произошло, необходимо, чтобы молекула  $\text{H}_2$  диссоциировала на 2H и графит был бы испарен только до основного состояния атома C ( $1s^2 2s^2 2p, 2p_{\pi}$ ), так чтобы общая энергия возбуждения (промотирования) составляла только  $\sim 275$  ккал. Однако, если даже допустить, что энергия C—H-связей в  $\text{CH}_2$  такая же, как и в  $\text{CH}_4$  (а существуют убедительные доводы, что она меньше), то количество энергии, выделившееся при образовании связей, составит только  $\sim 289$  ккал или меньше. Таким образом, реакция  $\text{C(тв)} + \text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_2(\text{г})$  менее благоприятна, чем  $\text{C(тв)} + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$ , хотя в последнем случае и требуется большая энергия возбуждения.

Перед тем как окончить обсуждение этого вопроса, следует сказать несколько слов о валентном состоянии. Оно является не истинным стационарным состоянием атома, которое можно непосредственно наблюдать экспериментально, но скорее гипотетическим состоянием, энергию которого можно вычислить при наличии достаточной информации о истинных стационарных состояниях. Тем не менее оно является полезной концепцией, и право на использование его будет подкреплено в дальнейшем, при обсуждении гибридизации.

### 3.5. Критерий перекрывания и прочность связей

Лучшим теоретическим критерием, который имеется для прочности связи данной электронной пары, является, конечно, энергия, освобождающаяся при образовании связи. Однако из предыдущего видно, что даже в простом случае  $\text{H}_2$  требуются довольно длительные и трудоемкие расчеты, чтобы получить даже приближенное значение этой энергии. Очевидно, желателен более простой, даже менее точный критерий, и такой критерий существует. Поллинг и Матлиken установили, что есть качественное, а при некоторых вполне определенных условиях даже полуколичественное соотношение между энергией связи и перекрыванием атомных орбиталей, образующих связь. Нетрудно понять, почему хорошее перекрывание способствует прочности связи: чем больше две связывающие орбитали перекрываются, тем больше концентрируются связывающие электроны между ядрами, вследствие чего уменьшается взаимное отталкивание ядер и заодно возрастают силы притяжения между электронами и ядрами.

Перекрывание  $S$  между парой атомных орбиталей описывается уравнением

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad (3.16)$$

и  $S$  называют интегралом перекрывания. Этот интеграл может иметь положительное или отрицательное значение или быть точно равен нулю. Если его значение положительно, то между ядрами повышается электронная плотность и может образоваться связь. Если интеграл перекрывания отрицателен, между ядрами наблюдается понижение электронной плотности. Это увеличивает отталкивание между ними, и они отходят друг от друга. Если интеграл перекрывания равен нулю, то никакого специфического взаимодействия нет — ни притяжения, ни отталкивания. Таким образом, в использовании критерия перекрывания существуют две стадии. Первая заключается в качественном решении вопроса о наличии положительного, отрицательного или нулевого перекрывания. На второй стадии, если установлено положительное перекрывание, можно узнать его величину для того, чтобы оценить прочность связи.

Качественный характер перекрывания вообще можно определить исследованием простых моделей атомных орбиталей.

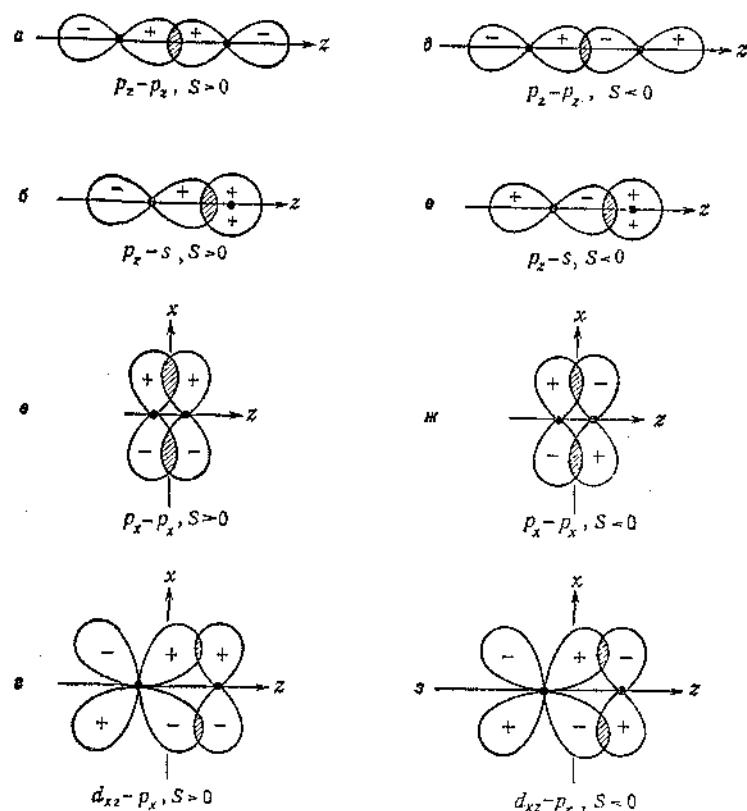
Примеры приведены на рис. 3.3. Перекрывание, показанное на схемах  $a$  —  $z$ , положительно, а на схемах  $d$  —  $z$  — отрицательно. Следует отметить, что в каждом из этих примеров величина и знак перекрывания зависят от межъядерного расстояния и относительных размеров орбиталей. Представленные ситуации таковы, что орбитали в них обладают размерами, сравнимыми с межъядерными расстояниями, и размеры выбраны так, чтобы они соответствовали типичным условиям для реально существующих молекул. Так, если в  $a$  одна из орбиталей будет много больше другой [в том смысле, что максимум ее радиального распределения (см. рис. 1.6) значительно дальше отстоит от ядра], то ее положительная часть может перекрыть отрицательную часть другой орбитали больше, чем положительную часть, что в результате приведет к отрицательному суммарному перекрыванию. Итак, по мере уменьшения межъядерного расстояния после определенной его величины общее перекрывание *стремится к уменьшению*, возможно становясь даже отрицательным.

Существует много случаев, когда может быть предсказано точно нулевое перекрывание, вне зависимости от относительного размера орбиталей или межъядерных расстояний. Эти предсказания вытекают из *свойств симметрии* орбиталей и, следовательно, не зависят от масштаба, так как в этих случаях площади (объемы) положительного и отрицательного перекрывания всегда *точно* равны. Теперь ясно, почему важна не только общая форма, но и знак соответствующей части орбитали.

Рис. 3.4 дает четыре примера, в которых общее перекрывание должно быть равно нулю только из соображений симметрии.

Если имеет место перекрывание, не равное нулю, то весьма часто необходимо оценить его величину. Это можно выполнить подстановкой  $\psi_A$  и  $\psi_B$  в уравнение (3.16) в виде функций пространственных

координат относительно ядер А и В и затем последующим интегрированием. Алгебраически это трудоемко, но в настоящее время существуют таблицы [1] с числовыми величинами перекрытия для параметров с наиболее часто используемыми значениями. Такими



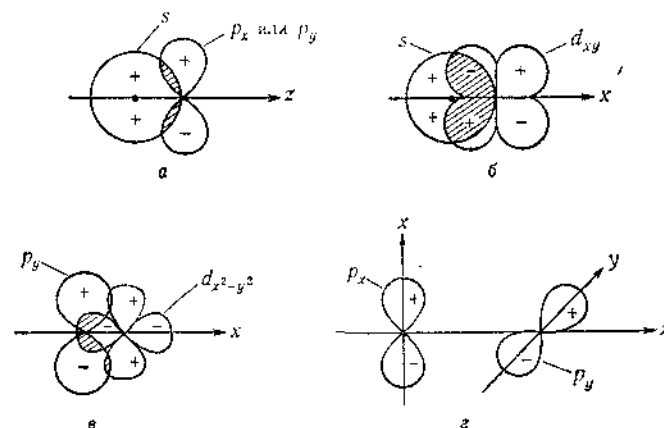
Р и с. 3.3. Некоторые характерные случаи положительного и отрицательного перекрытия.

параметрами являются размеры орбиталей (которые зависят от эффективного заряда ядра) и межъядерные расстояния. Эти таблицы были рассчитаны с использованием простых экспоненциальных выражений (3.17) для радиальных факторов  $R(r)$  орбиталей (см. стр. 25), которые были предложены много лет назад Слейтером

$$R(r) = N r^{n-1} e^{-\mu r/a_0} \quad (3.17)$$

Орбитали, которые используют обычные угловые множители, полученные решением волновых уравнений для водорода, называют простыми радиальными функциями и *слейтеровского типа орбиталями* (СТО).

В выражении для радиальной части СТО  $N$  — нормирующий множитель,  $n$  — главное квантовое число,  $a_0$  — борковский радиус и



Р и с. 3.4. Схематическое представление некоторых случаев перекрытия, которые по требованиям симметрии равны нулю.

$\mu$  — функция эффективного заряда ядра для электрона на рассматриваемой орбитали. Слейтер предложил правила отбора значений  $\mu$  для согласования энергии орбиталей с экспериментальными данными. Однако для расчетов перекрытия гораздо важнее, чтобы форма орбитали в ее внешней области (в которой наблюдается перекрытие) была возможно ближе к истинной форме орбитали. Вообще СТО дает точное приближение только в отношении формы, как показано на рис. 3.5, на котором  $3d$ -орбиталь  $\text{Cr}^{3+}$  по Хартри — Фоку сравнивается с орбиталью слейтеровского типа. Таким образом, перекрытие, рассчитанное с использованием простых СТО, является грубым приближением. Однако можно составить линейную комбинацию небольшого числа СТО так, чтобы добиться очень близкого приближения формы орбитали [2]. Перекрытие двух орбиталей, каждая из которых выражена комбинацией нескольких (скажем,  $p$  и  $q$ ) СТО, можно оценить рассмотрением необходимого числа (в общем  $p \times q$ ) перекрытий по таблицам, упомянутым выше. Таким образом, в конечном итоге при помощи таблиц можно без особого труда подсчитать перекрытие точных (т. е. по Хартри — Фоку) орбиталей для атомов.

Чтобы установить действительную энергию связи, используя только критерий перекрывания, обычно прибегают к методу молекулярных орбиталей. К этому вопросу придется вернуться после того, как будет рассмотрен метод молекулярных орбиталей.

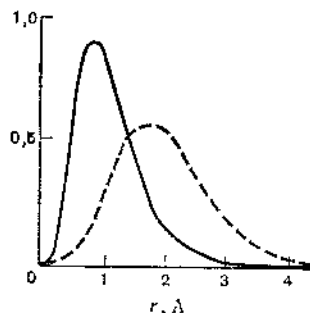


Рис. 3.5. Сравнение  $3d$ -волновой функции для иона  $\text{Si}^{3+}$  по Хартри — Фоку (—) с аналогичной функцией слэтеровского типа (---).

### 3.6. Гибридизация

При обсуждении энергии возбуждения (промотирования), требующейся для перехода атома углерода из двухвалентного основного состояния  $s^2p^2$  в четырехвалентное состояние, необходимое для образования нормальных соединений (например,  $\text{CH}_4$ ), была упомянута, но не объяснена ясно энергия  $E_2$  на рис. 3.2, которая требовалась для возбуждения атома из наблюдаемого стационарного состояния, основанного на конфигурации  $sp^3$ , в состояние, которое названо валентным состоянием  $V_4$ . Конфигурация  $2s2p_x2p_y2p_z$  обозначена здесь сокращенно как  $sp^3$ . Итак, в соответствии с предшествующим обсуждением, если один атом, назовем А, с орбиталью  $\psi_A$ , содержащей один электрон, должен образовать наиболее прочную связь с другим атомом В, то ось А — В должна проходить по направлению, в котором  $\psi_A$  имеет максимальное значение. Таким образом, если в атоме А должна быть использована его  $p_x$ -орбиталь, можно ожидать, что ось А — В будет совпадать с осью  $x$ . Для  $s$ -орбитали, естественно, все направления равноценны. Таким образом, если валентное состояние атома углерода на самом деле совпадает со стационарным состоянием  $2s2p_x2p_y2p_z$ , можно ожидать, что три атома водорода образуют связи с  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталями и, следовательно, будут лежать вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Четвертый атом водорода должен был бы образовать связь с  $s$ -орбиталью и, вероятно, находился бы на расстоянии, равноудаленном от трех других.

Это гипотетическое состояние показано на рис. 3.6. Легко заметить, что три угла  $\text{H}_1\text{-C-H}_2$ ,  $\text{H}_1\text{-C-H}_3$  и  $\text{H}_2\text{-C-H}_3$  равны  $90^\circ$  и все три

одинаковых угла, подобных  $\text{H}_1\text{-C-H}_1$ , равны  $\sim 125^\circ$ . Кроме того, поскольку атомы  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_3$  связаны с атомом углерода  $p$ -орбиталями, все эти три связи должны были бы быть эквивалентны и, следовательно, равны по длине, в то время как нельзя было ожидать, чтобы связь  $\text{C-H}_4$ , образованная за счет  $s$ -орбитали, обладала бы такой же длиной. Однако с полной определенностью известно, что метан не обладает такой структурой. В действительности все длины связей  $\text{C-H}$  и все углы между ними равны, а молекула

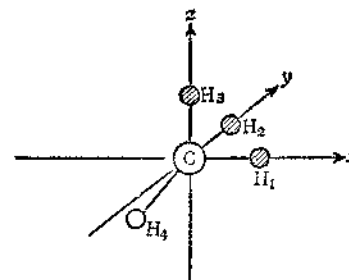


Рис. 3.6. Геометрическая структура метана, которую он должен был бы иметь, если бы атом углерода при образовании  $\text{C-H}$  связей использовал чистые водородные орбитали и орбитали  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ .

представляет собой правильный тетраэдр. Из этого можно сделать вывод, что валентное состояние углерода таково, что четыре его валентных электрона образуют четыре эквивалентные орбитали, которые направлены к вершинам тетраэдра. Такое валентное состояние и обозначено как  $V_4$ . Следующий вопрос заключается в том, как можно выразить набор таких эквивалентных орбиталей при помощи основного набора водородных орбиталей:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ ?

Если имеются четыре совершенно эквивалентные орбитали, каждая из них должна иметь одинаковую долю  $s$ -характера (на одну четверть) и одинаковую долю  $p$ -характера (на три четверти), причем возникающая при этом орбиталь должна быть нормирована. Можно произвольно выбрать направление одной из таких орбиталей, направив ее, например, вдоль оси  $z$ . Ни  $p_x$ , ни  $p_y$  не могут входить в эту орбиталь, так как они имеют точно значение 0 по оси  $z$ , и отсюда следует, что эта орбиталь целиком состоит из  $s$  и  $p_z$ . Следовательно, ее общая форма должна иметь вид

$$N(s + kp_z)$$

где  $k$  — коэффициент наложения, который еще должен быть установлен, и  $N$  — нормирующий множитель. Можно показать, что  $k = \sqrt{3}$ , так как вероятность, что электрон обладает  $p_z$ -характером, в три раза больше вероятности того, что электрон обладает

$s$ -характером, и эти вероятности пропорциональны квадратам волновых функций, т. е.

$$\frac{\int (kp_z)^2 d\tau}{\int (s)^2 d\tau} = 3$$

и поскольку  $p_z$  и  $s$  нормированы порознь, то  $k=1/3$ . Значение  $N$  легко найти нормированием  $(s + \sqrt{3}p_z)$ , т. е.

$$\begin{aligned} \int [N(s + \sqrt{3}p_z)]^2 d\tau &= 1 \\ N^2 \left[ \int s^2 d\tau + 3 \int p_z^2 d\tau \right] &= [1 + 3]^{-1} \\ N &= 1/2 \end{aligned}$$

при этом использована также ортогональность  $s$ - и  $p_z$ -орбиталей.

Выражения для других орбиталей эквивалентны найденному; направления граничных поверхностей этих орбиталей образуют угол  $109^\circ$  к оси  $z$ . Эти выражения можно получить аналогичным рассуждением, но тригонометрические сложности делают практически нецелесообразным рассмотрение их здесь. (Вывод для полного набора всех орбиталей будет дан позже в более простых случаях.) Этот набор четырех эквивалентно направленных орбиталей является примером набора *гибридных орбиталей*; эти четыре орбитали обычно называют  $sp^3$ -гибридами для того, чтобы указать их строение, выраженное при помощи атомных орбиталей водорода. В обычном употреблении, хотя довольно неточно, говорят, что атом углерода «имеет  $sp^3$ -гибридизацию».

Перед тем как перейти к дальнейшему обсуждению гибридизации, дополним объяснение описанием различия между валентным состоянием  $V_4$  и стационарным состоянием  $sp^3$ . Чтобы возбудить атом углерода и перевести его из стационарного состояния  $sp^3$  в валентное состояние, проводят две операции: 1)  $s$ - и три  $p$ -орбитали гибридизуют с тем, чтобы образовать четыре  $sp^3$ -гибрида, каждый из которых заселен одним электроном; 2) производят преимущественную ориентацию спинов этих электронов, обусловленную взаимодействием спинов между собой или их движением по орбиталям, предоставляя им совершенно свободно, случайно и легко соединяться в пары со спинами электронов других атомов. Оба эти процесса требуют вклада энергии, причем в этом случае общая энергия составляет  $\sim 65$  ккал/г-атом. Отметим вновь, что валентное состояние вообще неидентично стационарному состоянию атома и идея о «возбуждении валентного состояния» представляет собой только мысленную конструкцию, которая полезна при рассмотрении вопроса об образовании связи.

Теперь вернемся к систематическому рассмотрению гибридизации, причем начнем с наиболее простого и обычного типа, т. е. с  $sp$ -гибридизации. Бериллий в основном состоянии имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2$  и без возбуждения в более высокое состояние не мог бы образовать никаких двухэлектронных связей. Обычно он образует соединения, такие, как  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeBr}_2$  и  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ , молекулы которых

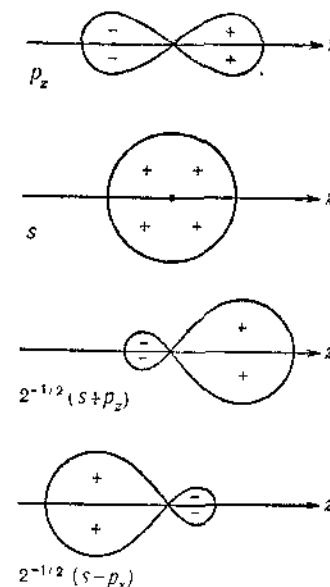


Рис. 3.7. Схема образования гибридной  $sp$  орбитали комбинацией  $s$ - и  $p$ -орбиталей.

в газообразном состоянии линейны. Чтобы объяснить это, предположим, что при возбуждении атом переходит сначала в состояние  $2s2p$ , а затем в валентное состояние с  $sp$ -гибридизацией. Физическое объяснение построения этого гибрида можно понять, если обратиться к рис. 3.7 (алгебраические преобразования в этом случае довольно просты). Поскольку две гибридные орбитали должны быть эквивалентны, они должны иметь равные доли  $s$ - и  $p$ -характера, т. е. как  $s$ -, так и  $p_z$ -орбитали должны входить в гибриды в равной мере. Таким образом, они должны иметь форму  $N(s+p)$  и  $N'(s-p)$ , где  $N$  и  $N'$  — нормирующие множители. Легко показать, что эти две орбитали ортогональны:

$$\int N(s+p)N'(s-p)d\tau = NN' \int s^2 d\tau - NN' \int p^2 d\tau = NN'(1-1) = 0$$

Из условия нормирования

$$N^2 \int (s + p)^2 d\tau = N^2 \int s^2 d\tau + N^2 \int p^2 d\tau = 2N^2 = 1$$

следует  $N = N' = 1/\sqrt{2}$

Атом X, использующий пару таких  $sp$ - или гибридных орбиталей, может образовать две эквивалентные связи с другими атомами или одновалентными группами Y, давая при этом линейные молекулы YXY. Газообразные галогениды (но не твердые соединения) всех элементов II группы имеют линейную структуру\*, которая может быть отнесена к  $sp$ -гибридизации атома металла. Естественно, полностью ионные молекулы  $Y^- X^2 Y^-$  также стремились бы по закону электростатики иметь линейную структуру, поэтому линейность сама по себе не указывает на ковалентность связи; однако во многих случаях существуют различные способы доказательства предположения о существенно ковалентном характере связей. Галогениды и псевдогалогениды ртути, например  $Hg(CN)_2$ , несомненно, преимущественно ковалентны. Для этих линейных молекул постулируем, что ртуть с конфигурацией  $[Xe]5d^{10}6s^2$  использует  $6s6p$ -гибридные орбитали.

Элементы III группы, которые в основном состоянии имеют конфигурацию  $ns^2np$ , образуют молекулы типа  $MX_3$ , где  $M = B, Al, Ga, In$  или  $Tl$  и  $X$  — галоген или органический радикал  $CH_3, C_6H_5$  и т. д. Известно или предполагается, что все эти молекулы (некоторые из них димеризуются, например  $Al_2Cl_6$ ) имеют форму плоского равностороннего треугольника. Следовательно, можно допустить, что атом металла, например бора, сначала должен быть возбужден до стационарного состояния с конфигурацией  $sp_x p_y$  и затем в дальнейшем переведен в валентное состояние, в котором имеется набор эквивалентных гибридных  $sp^2$ -орбиталей. Точные алгебраические выражения и схематическое изображение граничных поверхностей набора гибридных орбиталей приведено на рис. 3.8. Каждая из них имеет максимум в направлении одной из трех осей, расположенных в одной плоскости под углами  $120^\circ$  одна к другой, и если повернуть ее на  $120^\circ$ , она должна точно наложиться на орбиталь, уже расположенную по другой оси.

Легко можно записать выражение для этих орбиталей путем введения требования об их эквивалентности и имея в виду, что соотношение  $s$ - и  $p$ -характера одинаково для всех и что они нормиро-

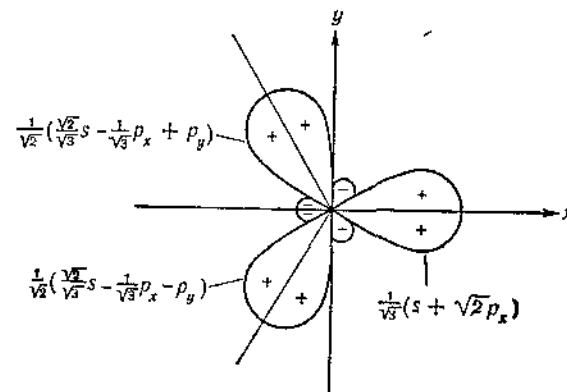
\* Не все галогениды щелочноземельных элементов имеют линейную структуру молекул. Так, у галогенидов  $BaCl_2, BaF_2$  и некоторых других установлено наличие дипольного момента, что свидетельствует об угловой форме молекул. Объяснение этому факту дано Дяткиной и Чаркным, убедительно показавшими, что образование этих молекул связано с  $sd$ -гибридизацией атома щелочноземельного элемента. [Ж. структ. хим., 5, 451 (1964)]. — Прим. ред.

ваны. В результате видим, что в этом частном случае ортогональность обеспечивается сама собой.

Выберем направление первого гибрида вдоль оси  $x$  (см. рис. 3.8) и положим, что коэффициент при  $p_x$  в  $\sqrt{2}$  раза больше  $s$ , так как орбиталь должна иметь вдвое больший  $p$ -, чем  $s$ -характер. Это даст

$$\psi_1 = N(s + \sqrt{2}p_x)$$

Легко можно показать, что нормирующий множитель имеет значение  $1/\sqrt{3}$ . Чтобы написать выражение для двух других орбиталей,



Р и с. 3.8. Схема образования тригональных гибридных  $sp^2$ -орбиталей комбинацией  $s$ - и  $p$ -орбиталей.

в которые входят  $s, p_x$  и  $p_y$  одновременно, воспользуемся тем, что орбитали ведут себя подобно векторам в том смысле, что если орбиталь дает вклад  $\chi$  в определенном направлении, то участие в направлении  $\theta$  по отношению к первому выразится как  $\chi \cos \theta$ . Таким образом, если считать, что  $\psi_2$  относится к орбитали, лежащей во втором квадранте (рис. 3.8), и  $\psi_3$  относится к орбитали, находящейся в третьем квадранте, то обнаружим следующее. Вклад  $s$ -орбитали изотропен, и все три гибридные орбитали должны иметь одну и ту же долю  $s$ -характера. Более того, вследствие векторных свойств атомных и гибридных орбиталей  $p_y$  и  $p_x$  должны внести в  $\psi_2$  долю, пропорциональную  $\cos 30^\circ$  ( $\sqrt{3}/2$ ) и  $\cos 120^\circ$  ( $-1/2$ ), и в  $\psi_3$  долю, пропорциональную  $-\cos 30^\circ$  ( $-\sqrt{3}/2$ ) и  $\cos 240^\circ$  ( $-1/2$ ). Таким образом, можем записать

$$\psi_2 = (1/\sqrt{3})s + \alpha [(-1/2)p_x + (\sqrt{3}/2)p_y]$$

$$\psi_3 = (1/\sqrt{3})s + \beta [(-1/2)p_x - (\sqrt{3}/2)p_y]$$



Теперь необходимо установить  $\alpha$  и  $\beta$  такими, чтобы эти орбитали были нормированы. Для  $\alpha$ :

$$\int \psi_1^2 d\tau = \frac{1}{3} \int ss d\tau + \frac{1}{4} \alpha^2 \int p_x p_x d\tau + \frac{3}{4} \alpha^2 \int p_y p_y d\tau = \frac{1}{3} + \alpha^2 = 1$$

отсюда  $\alpha$  равно  $\sqrt{2/3}$ . Такое же значение получаем для  $\beta$ , и, следовательно, окончательные выражения для трех тригональных гибридных орбиталей имеют следующий вид:

$$\psi_1 = (1/\sqrt{3})s + (\sqrt{2/3})p_x$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x + (1/\sqrt{2})p_y$$

$$\psi_3 = (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x - (1/\sqrt{2})p_y$$

Теперь легко показать, что эти орбитали взаимно ортогональны, например

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = \int [(1/\sqrt{3})s]^2 d\tau - \int [(\sqrt{2/3})p_x][1/\sqrt{6}p_x] d\tau = 1/3 - 1/3 = 0$$

Так же легко показать, что отношение  $p$ - и  $s$ -характера равно 2:1 в  $\psi_2$  и  $\psi_3$ , так же как и в  $\psi_1$ :

$$\frac{(-1/\sqrt{6})^2 + (\pm 1/\sqrt{2})^2}{(1/\sqrt{3})^2} = \frac{1/6 + 1/2}{1/3} = \frac{2}{1}$$

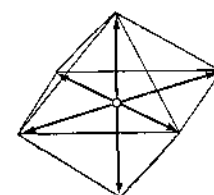
При рассмотрении рис. 3.7 и 3.8 видно, что гибридные орбитали обеспечивают гораздо большую концентрацию электронного облака в отдельных направлениях, чем это делают простые водородные орбитали, из которых они построены. Таким образом, гибридные орбитали обеспечивают лучшее перекрывание с орбиталями других атомов вдоль этих преимущественных направлений и, следовательно, они делают преимущественными определенные конфигурации молекул. Вообще возрастающее перекрывание подразумевает, что связи являются более прочными, и это более чем компенсирует энергию возбуждения, требующуюся для достижения гибридного валентного состояния.

Гибридизация не ограничивается  $s$ - и  $p$ -орбиталями, но может вообще включать наложение всех типов атомных орбиталей. Гибриды, включающие  $d$ -орбитали, наблюдаются довольно часто у более тяжелых элементов и особенно важны в комплексах переходных элементов. Упомянем пять наиболее важных гибридных состояний, включающих одну или больше  $d$ -орбиталей, каждая из этих гибридных состояний приведена на рис. 3.9.

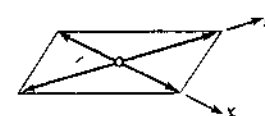
1.  $d^2sp^3$ , *октаэдрическая гибридная*. Если  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ -орбитали скомбинированы с  $s$ -орбиталью и набором  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -ор-

биталей, можно получить набор эквивалентных орбиталей, граничные поверхности которых направлены к вершинам октаэдра.

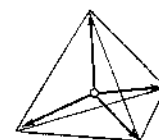
2.  $dsp^2$ , *плоская квадратная гибридная*.  $d_{x^2-y^2}$ ,  $s$ -орбиталь,  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали можно скомбинировать так, что получится набор эквивалентных гибридных орбиталей с долями, направленными к углам квадрата в плоскости  $xy$ .



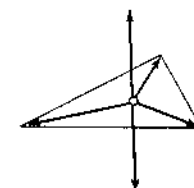
$d^2sp^3$ , октаэдр  
( $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ )



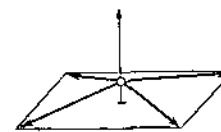
$dsp^2$ , квадрат  
( $s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$ )



$sd^3$  тетраэдр  
( $s, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ )



$dsp^3$ , тригональная бипирамида  
( $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$ )



$dsp^3$ , квадратная пирамида  
( $s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$ )

Рис. 3.9. Пять важнейших схем гибридной, включающих  $d$ -орбитали. Острые стрелки показывают направления расположения максимумов долей

3.  $sd^3$ , *тетраэдрическая гибридная*.  $s$ -Орбиталь и набор  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -орбиталей можно скомбинировать с образованием тетраэдрически направленного набора орбиталей.

4.  $dsp^3$ , *тригональная бипирамидальная гибридная*. Орбитали  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  и  $d_{z^2}$  можно скомбинировать, причем образуется неэквивалентный (см. ниже) набор пяти гибридных орбиталей, направленных к вершинам тригональной бипирамиды.

5.  $dsp^3$ , квадратная пирамидальная гибридизация. Орбитали  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  и  $d_{x^2-y^2}$  могут быть скомбинированы так, что они образуют неэквивалентный набор (см. ниже) пяти гибридных орбиталей, направленных к вершинам квадратной пирамиды.

Теперь проанализируем некоторые схемы гибридизации с точки зрения типов атомных орбиталей, необходимых для построения гибридов. Поскольку необходимые орбитали свободны, то возможно существование определенного набора гибридов. Однако существуют некоторые энергетические требования, которые также важны. Если одной или большему числу орбиталей, требующихся для гибридизации, соответствует значительно большая энергия, чем у других, то энергетически невозможно, чтобы для атома в действительности была достигнута полная гибридизация. Так, если обратиться к метану (рис. 3.2) и предположить, что энергия возбуждения  $E_1$  намного выше, скажем  $>115$  ккал/г-атом (а не  $\sim 96$  ккал/г-атом), то конфигурация  $\text{CH}_2$  должна быть более устойчива, чем  $\text{CH}_4$ . Другой пример: сера, хотя и имеет 6 электронов во внешнем слое, образует небольшое число соединений, в которых используются шесть гибридных  $d^2sp^3$ -орбиталей, так как энергия, необходимая для возбуждения атома серы из  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ -основного состояния в  $[\text{Ne}]3s3p^33d^2$ -состояние, столь велика, что не компенсируется (за редким исключением) энергией образования шести связей. По энергетическим соображениям возможна также смесь гибридных состояний. Две схемы гибридизации, дающие набор тетраэдрически направленных орбиталей, а именно  $sp^3$  и  $sd^3$ , являются только крайними случаями, и возможно, что набор тетраэдрических гибридов образуется с использованием  $s$ -орбитали и части каждого из двух наборов:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Для углерода величина  $d$ -характера, несомненно, неизмеримо мала, так как низшая свободная  $d$ -орбиталь, а именно  $3d$ , настолько выше  $2p$ -орбитали, что ее использование возможно только с крайним энергетическим дефицитом. В тетраэдрических ионах  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и т. д.  $3d$ -орбитали имеют примерно ту же энергию, что и  $4s$ -орбиталь, а  $4p$ -орбитали несколько большую. Гибридизация орбиталей атомов Mn и Cr в этих случаях, вероятно, представляет смесь  $sd^3$ - и  $sp^3$ -гибридов с  $d$ -характером, большим, чем  $p$ -характер.

Были описаны как эквивалентные, так и неэквивалентные наборы гибридных орбиталей. Все орбитали эквивалентного набора идентичны во всех отношениях, за исключением направления в пространстве. Их части  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и т. д. характера идентичны. Для атома, использующего  $sp^3$ -,  $sd^3$ - и  $dsp^2$ -гибридные орбитали при образовании связей с четырьмя идентичными атомами,  $sp$ -гибридные орбитали при образовании связей с двумя идентичными атомами,  $sp^2$ -гибридные орбитали при образовании связей с тремя идентичными атомами или  $d^2sp^3$ -гибридные орбитали при образова-

нии связей с шестью одинаковыми атомами, — все орбитали в каждом наборе эквивалентны. Однако в  $\text{CH}_3\text{Cl}$  четыре гибридные орбитали, используемые атомом углерода, неэквивалентны; несомненно, атом углерода может образовать более прочную связь с атомом хлора с использованием более или менее различных орбиталей по сравнению с орбиталями, которые он использует при образовании связи с атомами водорода. Три орбитали, используемые для связи с водородом, эквивалентны. Как доказательство этого найдено, что три угла  $\text{H-C-H}$ , так же как и три угла  $\text{H-C-Cl}$ , равны, но углы  $\text{H-C-H}$  не точно равны углам  $\text{H-C-Cl}$ . Однако все эти углы весьма близки к тетраэдрическому углу, и рассмотрение четырех гибридных орбиталей, используемых атомом углерода, как примерно  $sp^3$ -гибридов, служит хорошим приближением. Следует помнить, что в этой или какой-либо другой аналогичной ситуации все гибридные орбитали в наборе могут оказаться не *точно* одинаковыми, т. е. они могут представлять неэквивалентный набор.

Два  $dsp^3$ -набора, дающие тригональную бипирамиду или квадратную пирамиду в зависимости от того, какая из  $d$ -орбиталей используется, являются наборами, в которых орбитали по своему существу неэквивалентны, даже если идентичны пять атомов, например, как в  $\text{PF}_5$ , обладающем структурой тригональной бипирамиды. В тригональной бипирамиде имеются две эквивалентные орбитали, называемые аксиальными орбиталями, и три эквивалентные орбитали, называемые экваториальными орбиталями, но эти две группы орбиталей в наборе неэквивалентны. В три экваториальные гибридные орбитали входят две  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали, в то время как в две аксиальные орбитали входит только одна  $p_z$ -орбиталь, так что аксиальные орбитали не могут быть идентичны по своему составу с экваториальными орбиталями. Аналогично в квадратной пирамиде четыре орбитали в плоскости квадрата образуют эквивалентный набор, но ни одна из них не эквивалентна единственной аксиальной орбитали.

## ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

### 3.7. Введение

В предыдущем разделе была обсуждена теория метода валентных связей (ВС), или метода электронных пар. Основа этой теории — идея Льюиса о том, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи электронной пары или, возможно, нескольких электронных пар. Эти пары электронов *локализованы* между определенными парами ядер. Более того, можно предположить, что

волновые функции этих электронов являются как раз произведениями атомных волновых функций. Теория МО исходит из качественно другого предположения.

При построении многоэлектронного атома начинали с ядра и набора *одноцентровых орбиталей* вокруг этого ядра и располагали необходимое число электронов по орбиталям в порядке возрастающей энергии. Формы этих орбиталей выясняли при точном решении задачи о движении только одного электрона и затем предполагали, что если в атоме имеется некоторое число электронов, то орбитали имеют ту же форму, по что на их относительную энергию влияет экранирование одного электрона остальными. Другими словами, каждый электрон рассматривали так, словно он двигался в эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Теория молекулярных орбиталей рассматривает молекулу точно таким же образом. Исходят из системы нескольких ядер, расположенных так, как они существуют в сложной молекуле. Затем определяют различные орбитали, которые может иметь *один* электрон в поле этого набора ядер. Эти *многоцентровые орбитали* используются как набор для заполнения их электронами, необходимыми при рассмотрении сложной молекулы. С другой стороны, понятно, что взаимное экранирование электронов и другие взаимодействия между ними могут оказывать заметное влияние на относительные энергии различных молекулярных орбиталей.

Несмотря на то что эта схема в принципе почти так же хорошо применима для молекул, как и для атомов, практически все же существуют определенные ограничения. Как видно из предыдущего, легко можно получить основной набор атомных орбиталей точным решением волнового уравнения для атома водорода. Проблема движения электрона в поле нескольких ядер вообще не может быть решена точно. Поэтому следует начать с использования исключительно приближенной формы одноэлектронной МО.

### 3.8. Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

Метод ЛКАО является простым и качественно полезным приближением. Он основан на весьма разумной идее о том, что в период движения электрона вокруг ядерного скелета молекулы в какой-то момент электрон может оказаться вблизи одного ядра и относительно далеко от других и что, когда он оказывается рядом с данным ядром, он может вести себя более или менее так, как будто он находится на атомной орбитали, принадлежащей этому ядру. Чтобы развить эту мысль более конкретно, используем молекулярный ион водорода  $H_2^+$ . Он является прототипом гомоядерных двухатомных молекул, так же как атом водорода для атомов вообще.

Если электрон принадлежит одному из водородных ядер А или В порознь, его поведение в основном состоянии можно описать функциями  $\varphi_A$  или  $\varphi_B$  соответственно. Если электрон находится в некотором положении относительно скелета из ядер, он может быть приближенно описан положением обеих функций, т. е.  $\varphi_A \pm \varphi_B$ . Такую алгебраическую сумму функций называют *линейной комбинацией*. Две нормированные волновые функции ЛКАО, записанные полностью, имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \psi_b &= N_b (\varphi_A + \varphi_B) \\ \psi_a &= N_a (\varphi_A - \varphi_B) \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

Легко показать, что две постоянные нормирования имеют следующие значения:

$$N_b = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \approx 0,56$$

$$N_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} \approx 1,11$$

Числовые выражения постоянных нормирования были получены подстановкой точного значения интеграла перекрывания  $S$  (0,59). Вообще интегралы перекрывания не столь велики, чаще они имеют значение около 0,25. При  $S=0,25$  две постоянные нормирования должны иметь значения 0,63 и 0,82, тогда как, если пренебречь совсем  $S$ , обе постоянные должны быть равны 0,71. Таким образом, малая ошибка, наблюдающаяся при пренебрежении  $S$  в постоянных нормирования, обычно приемлема в простой ЛКАО-МО теории и часто на перекрывание не обращают внимания.

Чтобы понять физическое содержание теории ЛКАО-МО, проанализируем рис. 3.10. Сплошные линии показывают  $\psi_a^2$  и  $\psi_b^2$  (квадраты использованы потому, что особенно интересно распределение электронной плотности вдоль линии, соединяющей ядра). Точечные линии соответствуют электронным плотностям на индивидуальных атомных орбиталях, т. е. они показывают  $\varphi_A^2$  и  $\varphi_B^2$ . Очевидно, электрон в  $\psi_b$  имеет более высокое распределение плотности между ядрами, в то время как в  $\psi_a$  он имеет очень низкое распределение в этой области.  $\psi_a^2$  действительно проходит через нуль в средней точке. Дополнительное указание важности величин  $\psi_a^2$  и  $\psi_b^2$  заключается в том, что их можно сравнить с величиной  $\sqrt{1/2}\varphi_A^2 + \sqrt{1/2}\varphi_B^2$ , представленной графически штриховой линией. Функция  $\sqrt{1/2}\varphi_A^2 + \sqrt{1/2}\varphi_B^2$  дает распределение одного электрона, проводящего время в равной мере на  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , которые остаются, однако, самостоятельными атомными орбиталями. Множитель  $\sqrt{1/2}$  нормирует общую электронную плотность на каждой ф.к. 1/2. Ясно, что  $\psi_b$  и  $\psi_a$

лучше выражают соответственно большую и меньшую электронную плотность между ядрами, чем это делает простая сумма невзаимодействующих атомных орбиталей. Это объясняет, почему одну МО, обозначенную индексом  $b$ , называют *связывающей*, а другую, обозначенную индексом  $a$ , называют *разрыхляющей*.

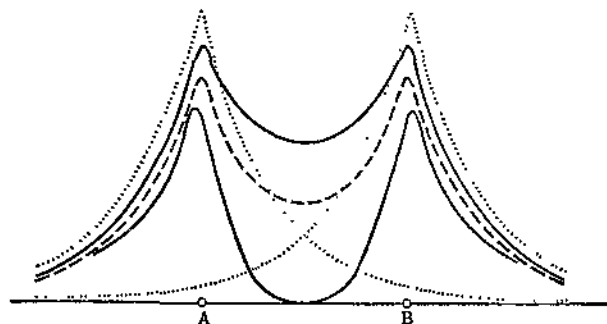


Рис. 3.10. Кривые вероятности наложения электрона на атомных орбиталях  $\psi_A^2$  и  $\psi_B^2$  (.....), на молекулярных орбиталях  $\psi_a^2$  и  $\psi_b^2$  (—) и вероятность распределения одиночного электрона, равномерно распределенного между  $\psi_A$  и  $\psi_B$  (---), в зависимости от межъядерного расстояния для  $H_2^+$  в соответствии с теорией ЛКАО-МО, включая перекрывание.

Для того чтобы определить энергии ЛКАО-МО  $\psi_a$  и  $\psi_b$ , в волновое уравнение можно подставить выражение (3.18). Для  $\psi_b$  имеем

$$E_b = \frac{\int \psi_b \mathcal{H} \psi_b d\tau}{\int \psi_b \psi_b d\tau} = \frac{N_b^2 \int (\psi_A + \psi_B) \mathcal{H} (\psi_A + \psi_B) d\tau}{1} =$$

$$= N_b^2 \left[ \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau + \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau + \int \psi_B \mathcal{H} \psi_A d\tau + \int \psi_B \mathcal{H} \psi_B d\tau \right] \quad (3.19)$$

Не будем пытаться оценить четыре интеграла в уравнении (3.19). Вместо этого обозначим их следующими буквами:

$$Q_A = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau$$

$$Q_B = \int \psi_B \mathcal{H} \psi_B d\tau$$

$$\beta = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \mathcal{H} \psi_A d\tau$$

Поскольку атомы А и В идентичны,  $Q_A = Q_B = Q$  и уравнение (3.19) приобретает следующую простую форму:

$$E_b = 2N_b^2 (Q + \beta) \quad (3.20)$$

Аналогично следует, что

$$E_a = 2N_a^2 (Q - \beta) \quad (3.21)$$

Теперь очевидно, что интеграл  $Q$  представляет собой как раз энергию электрона на орбитали  $\psi_A$  или  $\psi_B$ , т. е. он равен энергии атома водорода в основном состоянии. Интеграл  $\beta$  представляет собой энергию взаимодействия между орбиталями  $\psi_A$  и  $\psi_B$ . Его называют обменным интегралом или резонансным интегралом, и можно показать, что он имеет отрицательное значение. Таким образом, электрон, заселяющий МО  $\psi_b$ , более стабилен, а электрон, заселяющий МО  $\psi_a$ , менее стабилен, чем электрон на атомной орбитали  $\psi_A$  или  $\psi_B$ . Действительную энергию стабилизации и дестабилизации

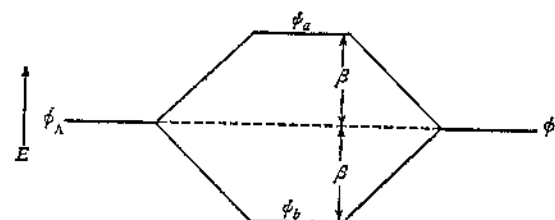


Рис. 3.11. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из двух эквивалентных атомных орбиталей в гомоядерной двухатомной молекуле.

можно получить в единицах  $\beta$  при подстановке постоянной нормирования в уравнение (3.20) или (3.21). Если допустить, что можно пренебречь перекрыванием, то  $N_a^2 = N_b^2 = 1/2$  и получим, что

$$E_a = Q + \beta$$

$$E_b = Q - \beta$$

Эти результаты приведены на диаграмме уровней энергии рис. 3.11.

Качественной особенностью диаграммы является то, что она типична для всех диаграмм уровней энергии, показывающих энергии МО, образованных между двумя атомами, каждый из которых предоставляет одну орбиталь. Если две атомные орбитали не соответствуют одной и той же энергии, то  $\psi_a$  и  $\psi_b$  должны быть смещены приблизительно на одинаковое расстояние выше и ниже средней энергии двух атомных орбиталей. Рис. 3.11 представляет собой типичную диаграмму расположения уровней энергии. Атомные орбитали связывающихся атомов помещены по краям, а образующиеся МО показаны в середине. Необходимо отметить, что если перекрывание входит в постоянную нормирования, задача становится более сложной алгебраически, и диаграмма уровней энергии не обладает уже такой простой, симметричной формой, как на рис. 3.11.

Однако не будем углубляться в эту область, так как во всех приложениях теории ЛКАО-МО в этой книге будет использовано приближение без учета перекрывания.

При рассмотрении теории валентной связи было введено и обсуждено понятие интеграла перекрывания  $S$ . Было отмечено, что вообще чем больше значение  $S$  для двух орбиталей  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  у двух атомов, тем прочнее должна быть связь, образованная с участием этих орбиталей. В выражениях простой теории ЛКАО-МО эту мысль можно представить в более количественной форме, если последовать оригинальной гипотезе, предложенной Малликенем. По существу, Малликен предположил, что интегралы типа  $\beta$  должны быть приблизительно пропорциональны соответствующим интегралам перекрывания. В соотношении, выражающее эту пропорциональность, необходимо также ввести зависимость среднего значения энергий орбиталей, образующих связь. Таким образом, можно написать следующее общее уравнение:

$$\int \varphi_A \mathcal{H} \varphi_B d\tau = \beta = C Q_{cp} S = C Q_{cp} \int \varphi_A \varphi_B d\tau$$

где  $C$  — числовая постоянная, а  $Q_{cp}$  иногда можно взять как арифметическое среднее

$$Q_{cp} = (Q_A + Q_B)/2$$

а в некоторых случаях как геометрическое среднее

$$Q_{cp} = (Q_A Q_B)^{1/2}$$

Можно ожидать, что константа пропорциональности  $C$  примерно равна 2,0 и часто она точно соответствует этому значению. Расчеты молекулярных орбиталей с этим приближением можно теперь выполнить очень просто, особенно для комплексов переходных металлов, что и будет сделано в гл. 26.

Теперь перейдем к построению электронных структур некоторых молекул, так же как это было сделано при построении электронных конфигураций атомов. Если добавить один дополнительный электрон к  $H_2^+$ , то, естественно, получим молекулу водорода  $H_2$ . Этот второй электрон может попасть на орбиталь  $\psi_b$  вместе с первым, так как  $\psi_b$  представляет собой наиболее низкую по энергии орбиталь, которая к тому же имеет свободную вакансию. Чтобы удовлетворить принципу Паули, спины двух электронов должны быть спарены. Поэтому можно записать электронную конфигурацию  $H_2$  с точки зрения МО в виде  $(\psi_b)^2$ . Энергия связывания должна быть примерно равна  $-2\beta$  без исправления на влияние взаимного экранирования. Таким образом, в этом простом случае теория МО дает физическое описание связи в  $H_2$ , которое похоже на описание связи теорией ВС, а именно что существует пара электронов с противоположными спинами, и эта пара локализована между яд-

рам. В более сложных случаях станет ясно, чем различаются две теории.

Продолжим применение принципа построения. Предположим, что сближаются атом гелия и атом водорода; в этом случае будем иметь связывающую  $\psi_b = \varphi_{He} + \varphi_H$  и разрыхляющую  $\psi_a = \varphi_{He} - \varphi_H$  орбитали.  $\psi_b$  будет более стабильна по величине энергии по сравнению со средней энергией  $He1s$ - и  $H1s$ -орбиталей, а  $\psi_a$  будет менее стабильна (округленно) на одну и ту же величину. Поскольку принцип исключения не позволяет поместить более двух электронов на одну МО, три электрона должны занять две МО следующим образом:  $(\psi_b)^2 (\psi_a)^1$ . Таким образом, молекула  $HeH$  должна быть стабильнее свободных атомов на величину энергии  $\beta$ . Такая молекула известна в газовой фазе.

В заключение предположим, что соединены два атома гелия. В этом случае имеются четыре электрона, которые должны заселить две МО по типу, показанному на рис. 3.11. Ясно, что два из них должны быть помещены на связывающую и два на разрыхляющую орбитали, так что, согласно приближению ЛКАО, энергия связи в  $He_2$  должна быть равна точно нулю. Аналогичными аргументами можно обобщить это положение для всех инертных газов, и станет ясно, почему они все одноатомны.

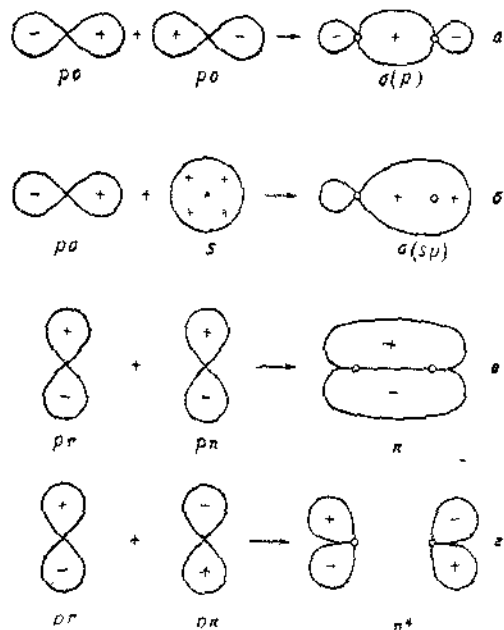
**Порядок связи.** В теории МО порядок связи определяется как число электронных пар, заселяющих связывающие МО, минус число электронных пар, заселяющих разрыхляющие МО. Таким образом, порядки связей в  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $HeH$  и  $He_2$  соответственно равны  $1/2$ ,  $1$ ,  $1/2$  и  $0$ .

### 3.9. Гомоядерные двухатомные молекулы

До сих пор были рассмотрены только случаи, в которых при перекрывании  $s$ -орбиталей каждого из двух атомов образовывалась только одна, имеющая значение МО. Молекулярную орбиталь такого типа называют  $\sigma$  (*сигма*)-МО и основным свойством для ее классификации является цилиндрическая симметрия относительно оси, соединяющей оба ядра. То, что должна существовать такая симметрия, ясно из того факта, что каждая из двух образующих орбиталей симметрична относительно этой оси.

В дальнейшем необходимо рассмотреть, как можно комбинировать  $p$ -орбитали, исходя из приближений ЛКАО при образовании МО в гомоядерных двухатомных молекулах. Примем ось, проходящую сквозь оба ядра, за ось  $z$ . Если каждый атом имеет  $p_z$ -орбиталь, то они могут комбинироваться в связывающую МО  $[p_z(1) + p_z(2)]$  (рис. 3.12, а) и разрыхляющую МО  $[p_z(1) - p_z(2)]$ . Эти МО также являются  $\sigma$ -МО. Отметим, что  $p_z$ -орбиталь одного атома может также комбинироваться с  $s$ -орбиталью другого, образуя

связывающую (рис. 3.12, б) и разрыхляющую МО. Вообще любой вид гибридных  $s-p_z$ -орбиталей двух атомов может комбинироваться, давая  $\sigma$ -МО. Из-за способности образовывать  $\sigma$ -МО  $p$ -орбиталь



Р и с. 3.12 Схемы, иллюстрирующие образование простых двухцентровых МО из атомных орбиталей.

(в данном случае  $p_z$ -орбиталь, после того как в качестве оси  $z$  координатной системы была выбрана прямая, проходящая сквозь атомные ядра), лежащую вдоль молекулярной оси, называют  $\sigma$ -орбиталью. То, что  $s$ -орбиталь имеет  $\sigma$ -характер, очевидно, и не стоит обсуждать.

Если  $p_z$ -орбиталь образует  $\sigma$ -орбиталь, то  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали не могут этого сделать. Они являются  $\pi$ -орбиталями.  $\pi$ -Орбиталь — такой тип МО, центральноузловая линия которой совпадает с молекулярной осью. Поэтому она не обладает цилиндрической симметрией относительно этой оси, но имеет равное распределение электронной плотности по обе стороны от плоскости, проходящей через эту ось, причем волновая функция ее имеет противоположные знаки по разные стороны плоскости. Две такие  $\pi$ -орбитали можно скомбинировать в связывающую  $\pi$ -МО,  $\pi(1) + \pi(2)$  и разрыхляющую  $\pi$ -МО,  $\pi(1) - \pi(2)$ . Эти две орбитали обозначают соответственно просто  $\pi$  и  $\pi^*$ . Их образование показано на рис. 3.12, в и 3.12, г.

Рассмотрим атом какого-либо элемента первого короткого периода, который имеет в валентном слое  $2s$ - и  $2p$ -орбитали. Если два таких атома соединяются в гомоядерную двухатомную молекулу, то два набора атомных орбиталей могут комбинироваться в различные МО. Чтобы применить принципы построения для определения электронной структуры двухатомной молекулы этого элемента, необходимо знать относительные энергии этих МО.

Можно начать с рассмотрения трех типов орбиталей ( $s$ ,  $p\sigma$  и  $p\pi$ ) совершенно отдельно. Таким образом,  $s$ -орбитали образуют  $\sigma$  и  $\sigma^*$ , связывающую и разрыхляющую МО, точно так же как в случае  $H_2^+$  и  $H_2$ . Аналогично две  $p\sigma$ -орбитали комбинируются, давая  $\sigma$ -связывающую и  $\sigma^*$ -разрыхляющую МО, и таким же образом комбинируются две  $p\pi$ -орбитали. Отметим, однако, что поскольку  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали каждого атома обладают одной и той же энергией и полностью эквивалентны, за исключением того что одна повернута на  $90^\circ$  по отношению к другой вокруг оси, проходящей через атомные ядра, то две связывающие МО  $\pi$ -типа будут эквивалентны одна другой и будут обладать одинаковой энергией. Это относится также и к двум разрыхляющим МО  $\pi$ -типа. Говорят, что две МО каждой пары вырождены. Установлено, что величины перекрывания для этих трех родов орбиталей уменьшаются в порядке  $s-s \approx p\sigma-p\sigma > p\pi-p\pi$ , и поэтому в соответствии с критерием перекрывания вклады значения  $\beta$  в прочности связей должны уменьшаться в том же порядке. На основе этих рассуждений и зная, что у элементов первого короткого периода  $p$ -орбитали имеют большую энергию, чем  $s$ -орбитали, можно составить диаграмму уровней энергии (рис. 3.13, а).

Однако эта диаграмма игнорирует один фактор и поэтому не совсем корректна. При ее построении предположили, что  $s$ -орбитали взаимодействуют только одна с другой и что  $p\sigma$ -орбитали также взаимодействуют только между собой. Хотя справедливо, что наиболее сильные взаимодействия должны происходить между орбиталями, наиболее близкими по энергиям (в этом случае они идентичны по энергиям), ошибочно пренебречь полностью другими взаимодействиями, разрешенными симметрией. Действительно, между  $\sigma$ - и  $p\sigma$ -орбиталями существует взаимодействие (см. рис. 3.12, б). Чтобы выяснить это в деталях и применить полученные данные для определения энергии МО, необходимо посвятить несколько страниц этой проблеме. Вместо этого просто покажем результаты. Во-первых, МО, которые названы  $\sigma$  и  $\sigma^*$ , оказывается, не имеют чистого  $s$ -характера, и аналогично МО, обозначенные  $\sigma_p$  и  $\sigma_p^*$ , не имеют чистого  $p$ -характера. Поэтому индексы  $s$  и  $p$  заменим на другие, которые не повлекут за собой искажения смысла. Во-вторых, в результате смешивания  $p$ - и  $s$ -характера во всех  $\sigma$ -МО их энергии изменяются таким образом, что две нижние станут более устойчивыми,

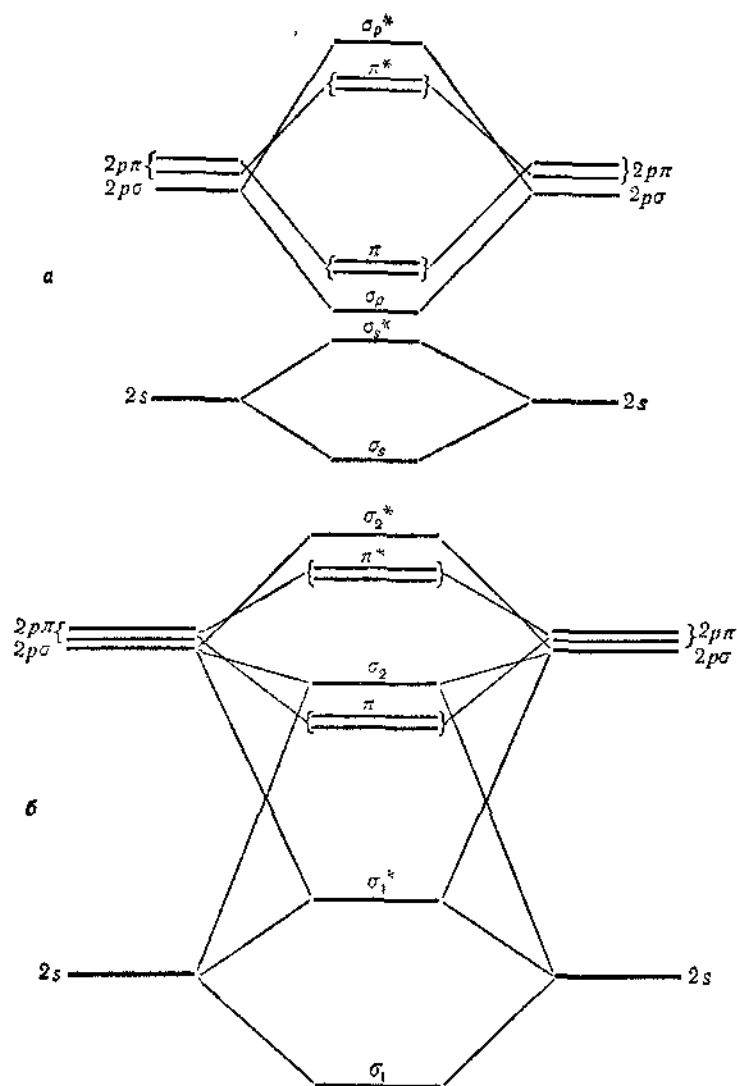


Рис. 3.13. Диаграммы энергетических уровней, показывающие, как атомные орбитали двух (идентичных) атомов первого короткого периода объединяются при образовании молекулярных орбиталей.

в то время как две высшие станут менее стабильными. Итак, обратившись к рис. 3.13, а, заметим, что если эти сдвиги достаточно велики, то они могут вызвать качественные изменения в порядке уровней, т. е. третья низшая орбиталь может стать  $\pi$ -орбиталью вместо  $\sigma$ -орбитали, как это показано на рис. 3.13, б. Степень сдвига энергии может быть еще больше, если различие энергий между  $s$ - и  $p$ -орбиталями мало, потому что в этом случае они могут взаимодействовать сильнее. Различие в энергиях  $s$ - и  $p$ -орбиталей относительно мало для Li ( $\sim 2$  эв) и непрерывно возрастает, достигая примерно 27 эв для Ne. Таким образом, хотя для начала периода с достаточной определенностью можно ожидать справедливости схемы, приведенной на рис. 3.13, б, схема рис. 3.13, а может оказаться правильной для конца периода (например, для  $F_2$ ). Так ли это, с определенностью нельзя утверждать, но на основании экспериментальных данных создается впечатление, что схема рис. 3.13, б выдерживается по крайней мере до  $N_2$ .

Теперь рассмотрим электронную конфигурацию каждой гомоядерной двухатомной молекулы для элементов первого короткого периода на основе метода ЛКАО-МО, изложенного выше.

**Li<sub>2</sub>.** Два валентных электрона должны перейти на МО  $\sigma_1$ . Конфигурация поэтому будет  $(\sigma_1)^2$ , порядок связи равен 1 и молекула должна быть диамагнитна. Ситуация, естественно, вполне аналогична той, которая наблюдается для  $H_2$ , но отличается количественно. Связь в  $Li_2$  более длинная (2,67 Å по сравнению с 0,74 Å) и слабая (25 ккал/моль по сравнению с 103 ккал/моль), чем в  $H_2$ . Эти различия можно объяснить так. Во-первых,  $2s$ - и  $2p$ -орбитали Li значительно шире и более диффузны, чем  $1s$ -орбиталь водорода. Таким образом, их тенденция к перекрыванию менее эффективна и максимум перекрывания наблюдается при большем межъядерном расстоянии, чем в случае  $1s$ -орбитали водорода. Во-вторых, электроны, заселяющие  $1s$ -подуровень атомов Li, вызывают отталкивание атомов, которое уменьшает энергию взаимодействия и препятствует тесному сближению их.

**Be<sub>2</sub>.** Для этой молекулы следует ожидать, что четыре электрона дадут конфигурацию  $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2$ . Порядок связи равен нулю. В соответствии с этим молекула  $Be_2$  не была обнаружена.

**B<sub>2</sub>.** На основании рис. 3.13, б шесть электронов должны были бы дать конфигурацию  $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\pi)^2$ . Два электрона на  $\pi$ -орбиталях должны иметь свои спины неспаренными в соответствии с первым правилом Хунда (стр. 45), которое применимо к заполнению молекулярных орбиталей, так же как и атомных орбиталей. С другой стороны, согласно рис. 3.13, а, должна существовать конфигурация  $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2$  без неспаренных электронов. Эксперимент показывает, что молекула  $B_2$  имеет два неспаренных электрона на  $\pi$ -орбиталях, таким образом, рис. 3.13, б вполне правилен для  $B_2$ . Порядок

связи равен 1 (одна чистая  $\pi$ -связь, так как взаимодействие взаимно погашается). Это соответствует величине энергии связи 69 ккал/моль.

$C_2$ . Для этой молекулы порядок уровней на рис. 3.13, б предсказывает конфигурацию  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\pi)^4$ , в то время как рис. 3.13, а дает конфигурацию  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2)^2 (\pi)^2$ . В случае, если уровни  $\sigma_2$  и  $\pi$  очень близки, возможна также конфигурация  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2)^1 (\pi)^3$ . В течение длительного времени основное состояние  $C_2$  не было ясным, однако более поздние экспериментальные данные [3] показали, что основным состоянием является  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\pi)^4$ , хотя конфигурация  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2)^1 (\pi)^3$  лежит только на  $\sim 610 \text{ см}^{-1}$  выше. Следует ожидать порядок связи, равный 2, что согласуется с наблюдаемой энергией связи 150 ккал/моль.

$N_2$ . Для  $N_2$  с очень высокой энергией связи (225 ккал/моль) и в отсутствие неспаренных электронов могла бы быть приемлема как конфигурация  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_2)^2$ , так и  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2)^2 (\pi)^4$ , каждая из которых дает порядок связи 3. Справедливость первой из них в значительной мере подтверждается тем, что неспаренный электрон в  $N_2^+$  по спектроскопическим данным находится на  $\sigma$ -орбитали.

$O_2$ . Для этой молекулы могут существовать конфигурации  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^2$  или  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\pi)^1 (\sigma_2)^2 (\pi^*)^2$ . Тот и другой варианты предсказывают, что следует ожидать порядок связи 2 и наличие двух неспаренных электронов. Оба эти прогноза хорошо согласуются с экспериментом, причем экспериментальное значение энергии связи равно 118 ккал/моль. Интересно отметить, что присоединение электрона к  $O_2$  вызывает *возрастание* длины связи ( $d_{O_2} = 1,21 \text{ \AA}$ ,  $d_{O_2^-} = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $d_{O_2^{2-}} = 1,49 \text{ \AA}$ ), в то время как потеря электрона приводит к укорочению связи ( $d_{O_2^+} = 1,12 \text{ \AA}$ ). Как подробно будет объяснено позже (стр. 134), длина связи изменяется обратно прочности связи. Следовательно, эти данные находятся в прекрасном соответствии с электронной конфигурацией МО, так как орбиталь, на которую поступает электрон или с которой он удаляется, является разрыхляющей орбиталью. Следовательно, вопреки обычному положению, удаление электрона упрочняет связь (порядок связи  $O_2^+$  равен 2,5), в то время как присоединение электрона ее ослабляет (порядок связи в  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$  равны 1,5 и 1).

$F_2$ . При добавлении еще двух электронов к конфигурации  $O_2$  заполняются все орбитали, за исключением  $\sigma_2^*$ . Молекула не должна иметь неспаренных электронов и должна обладать низкой энергией связи, отвечающей порядку связи, равному 1. Молекула  $F_2$  диамагнитна с энергией связи 36 ккал/моль.

$Ne_2$ . Такую молекулу не удалось обнаружить. Поскольку электронная конфигурация требует полного заполнения всех МО, предсказываемый порядок связи равен 0, что подтверждает невозможность существования такой молекулы.

Чтобы закончить этот раздел, сравним результаты, получаемые методами ВС и МО, при рассмотрении порядка связей в двухатомных молекулах от  $Li_2$  до  $Ne_2$ . Как следует из табл. 3.1, теория МО в этой области вообще лучше, чем приближение ВС.

Таблица 3.1

Порядок связей в некоторых простых гомоядерных двухатомных молекулах

Молекула	Метод ВС	Метод МО	Эксперимент <sup>а</sup>
$Li_2$	1	1	1
$Be_2$	0 (или 2)	0	0
$B_2$	1 (или 3) <sup>б</sup>	1	1
$C_2$	2	2	2
$N_2$	3	3	3
$O_2$	2 (диамагнитная) 1 (парамагнитная)	2 (парамагнитная)	2 (парамагнитная)
$F_2$	1	1	1
$Ne_2$	0	0	0

<sup>а</sup> В предположении, что простая, двойная и тройная связи имеют энергии 25–75, 100–200 и  $>200$  ккал/моль соответственно

<sup>б</sup> Однако теория ВС должна предсказать, что все спины электронов спарены, хотя это не так.

### 3.10. Гетероядерные двухатомные молекулы

Рассмотрение гетероядерных двухатомных молекул методом ЛКАО-МО в основном не отличается от рассмотрения гомоядерных двухатомных молекул, за исключением того что МО становятся не-симметричными по отношению к плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей оба ядра и разбивающей ее на две части. МО строят путем образования линейных комбинаций атомных орбиталей двух атомов; поскольку атомы теперь различны, то следует записать  $\phi_A + \lambda \phi_B$ , где  $\lambda$ , как правило, не равно  $\pm 1$ . Таким образом, эти МО не могут представить в целом неполярное связывание. В качестве примеров рассмотрим HCl, CO и NO.

При рассмотрении HCl необходимо упомянуть достаточно четко о другом факторе, влияющем на устойчивость связывающих молекулярных орбиталей. Если две атомные орбитали способны комбинироваться с точки зрения симметрии, степень, в которой они могут действительно смешиваться, т. е. терять свою индивидуальность и сливаться с образованием связывающих и разрыхляющих МО, должна зависеть от того, насколько прежде всего сравнимы их энергии. Если их энергии различаются очень сильно, они вряд ли смешиваются вообще. Математически две непермиссионные МО должны



иметь вид

$$\psi_b = \varphi_A + \lambda \varphi_B$$

$$\psi_a = \varphi_B - \lambda \varphi_A$$

а величина  $\lambda$  должна быть настолько мала, что  $\psi_b \approx \varphi_A$  и  $\psi_a \approx \varphi_B$ . Другими словами, если энергии не сходны, можно считать, что  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  совсем не смешиваются. Такое положение в большей или меньшей степени имеет место в HCl. 1s-орбиталь H и 3s-орбиталь Cl смешиваются довольно эффективно с образовавшимися связывающей и разрыхляющей МО, но 3p- и 3d-орбитали Cl настолько ниже по энергии, чем другие орбитали водорода (наименее, как 2s и 2p), что между ними не может быть заметного смешивания. Следовательно, 3p- и 3d-орбитали Cl в этом случае назовем несвязывающими орбиталями, так как они не могут ни способствовать, ни затруднять связывание в значительной степени.

Гетероядерную молекулу CO можно рассматривать как возмущенную молекулу азота. C и O, различаясь порядковыми номерами всего на две единицы, обладают атомными орбиталями, которые довольно похожи, образование МО поэтому должно быть почти таким же, как показано на рис. 3.13 для гомоядерной двухатомной молекулы, хотя энергии двух наборов атомных орбиталей не могут быть в данном случае подобраны точно. Действительно, поскольку орбитали атома кислорода несколько более стабильны, они могут внести несколько больший вклад в связывающие МО, чем орбитали углерода, в то время как последние внесут несколько больший вклад в разрыхляющие МО. Таким образом, хотя десять валентных электронов включают шесть электронов кислорода и четыре электрона углерода, низкую полярность молекулы можно объяснить тем, что восемь из них находятся на связывающих орбиталях, где они расположены ближе к ядру O, чем к ядру C, способствуя, таким образом, нейтрализации большего заряда ядра атома кислорода. В этом случае, как и для N<sub>2</sub>, можно предсказать порядок связи, равный 3, что находится в согласии с экспериментально определенной энергией связи, равной 256 ккал/моль.

Электронная конфигурация NO может быть образована либо удалением одного электрона из O<sub>2</sub>, либо добавлением одного электрона к N<sub>2</sub>. В действительности она имеет неспаренный электрон на  $\pi^*$ -орбитали. NO легко теряет этот электрон, образуя NO<sup>+</sup>-катион, в котором, как установлено, связь прочнее, чем в NO (ср. ранее проведенное обсуждение ионов, образованных из O<sub>2</sub>). По методу ВС электронную структуру NO можно получить только, если воспользоваться специальной гипотезой Полинга о трехэлектронной связи и к тому же постулировать, что трехэлектронная связь (3.VIII) наполовину прочнее, чем двухэлектронная связь

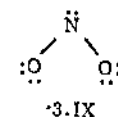


3.VIII

Эту вторую гипотезу можно осмыслить при помощи метода МО, так как, если имеются связывающая и разрыхляющая орбитали, как показано на рис. 3.10, энергия связывания, полученная при размещении двух электронов на связывающие МО, уменьшилась бы примерно вполтину при помещении третьего электрона на разрыхляющую МО. Молекула NO служит примером, когда теория МО дает хорошее качественное изображение связи более прямо, чем метод ВС, хотя существуют примеры, где справедливо обратное.

### 3.11. Многоатомные молекулы

Метод МО используют главным образом для таких молекул, в которых есть кратные связи. Выше уже было рассмотрено, как метод ВС описывает NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в виде резонансного гибрида (3.V). В теории МО это можно выполнить следующим образом. Во-первых, предположим, что набор  $\sigma$ -связей образован с использованием четырех электронов и что несколько остальных пар электронов являются несвязывающими. Таким образом, запишем остов ядер и  $\sigma$ -электронов формулой (3.IX)



Кроме того, есть четыре электрона, которые необходимо описать, и каждый из трех атомов имеет пустую p-орбиталь (узловая плоскость которой совпадает с молекулярной плоскостью). Если исходить из трех атомных орбиталей, то их следует объединить в три молекулярные орбитали. Обсуждение метода, которым произведена правильная комбинация, выходит за рамки текста, но примерная форма орбиталей для данного случая приведена на рис. 3.14.  $\psi_b$  представляет собой связывающую МО, характеризующуюся наименьшей энергией;  $\psi_n$  — несвязывающую и  $\psi_a$  — разрыхляющую орбитали. Если четыре оставшихся электрона поместить в этот набор л-МО, должна получиться конфигурация  $(\psi_b)^2(\psi_n)^2(\psi_a)^0$ . Суммарная энергия, следовательно, благоприятствует связыванию. Отметим, что МО вообще представляет собой линейную комбинацию всех трех атомных орбиталей, и поэтому описание связи нельзя отнести к связи, образованной локализованной парой электронов, но лишь только к делокализованным электронам,двигающимся по МО,

которые распространяются во всей молекуле в целом. Кроме того, из природы заселенных МО ( $\psi_b$  и  $\psi_n$ ) очевидно, что распределение четырех  $\pi$ -электронов симметрично по двум NO-связям. Это описание

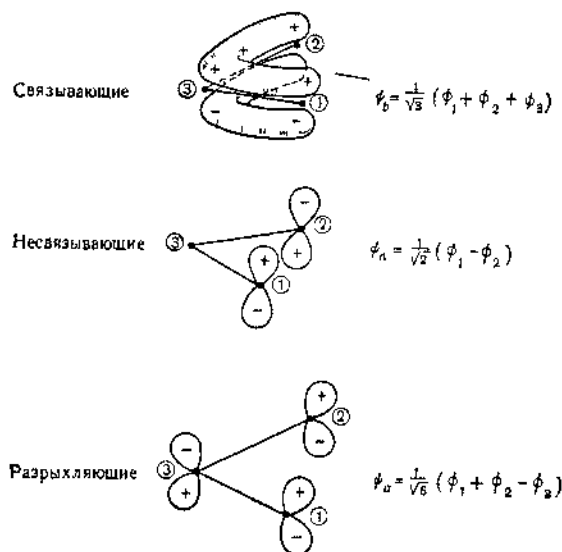
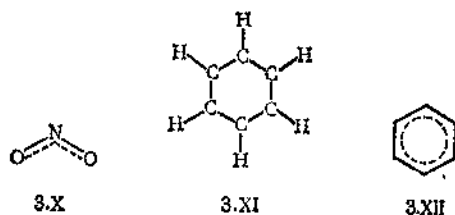


Рис. 3.14 Примерный вид ЛМО в нитрит-ионе  $\text{NO}_2^-$ .

иногда выражают формулой 3.X, в которой пунктирная линия указывает на связь, обусловленную делокализованными электронами на молекулярных орбиталях.



В методе ВС бензол описывается в виде резонансного гибрида канонических структур Кекуле, Дьюара и др. В методе МО его рассматривают в предположении образования охватывающих всю молекулу  $\pi$ -МО. Предполагают, что каждый атом использует свои  $s$ -,  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали и три электрона этих орбиталей образуют  $\sigma$ -связанный скелет (3.XI). Каждый атом углерода имеет  $p_z$ -орбиталь (принадлежащую к  $p\pi$ -типу орбиталей), содержащую один электрон. Эти  $p\pi$ -орбитали могут слиться в различные молекуляр-

ные орбитали, и электроны на них, следовательно, не могут быть локализованы в определенные двойные связи, но могут свободно перемещаться в округ циркулярных  $\pi$ -МО. Это представление можно символически изобразить при помощи пунктирных линий (3.XII).

### Литература

- Ballhausen C. J., Gray H. B., *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, 1964.
- Введение в качественные аспекты метода ЛКАО МО, написанное, в частности, для химиков-неоргаников.
- Carr-Saunders E., Fowles G. W. A., *Valency and Molecular Structure*, 2nd ed., Butterworth, London, 1961.
- Хорошо написанный вводный материал.
- Коулсон, Валентность, «Мир», 1965 (перевод с англ.)
- Может служить лучшей дополнительной литературой, книга написана на высоком уровне с привлечением не слишком большого математического аппарата. Она предназначена для химиков-органиков, но это не мешает использовать ее изучающему неорганическую химию.
- Eyring H., Walter J., Kimball G. E., *Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1960.
- Более углубленная книга с привлечением математического аппарата.
- Грей Г., Электроны и химическая связь, «Мир», 1967 (перевод с англ.)
- Превосходное введение в метод МО. Примерно того же уровня, что и рассмотренная глава, но значительно полнее.
- Козман У., Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960 г. (перевод с англ.)
- Более углубленный и строго математически обработанный текст.
- Lipnett J. W., *The Electronic Structure of Molecules*, Methuen, London, 1964.
- Введение в теорию валентности.
- Марсел Дж., Кеттл С., Гедде Р. Дж., Теория валентности, «Мир», 1968.
- Хороший вводный текст с большим числом примеров из неорганической и органической химии. По достоинству стоит между книгами Коулсона и Эйринга.
- Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- Эта очень хорошая книга может служить основным источником аргументов в защиту метода валентных связей. Однако необходимо учитывать, что в ней приходится исключительное значение этому методу и явно недооцениваются многие его дефекты.
- Pauling L., Wilson E. B., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1935.
- Более математизированное и углубленное изложение.

- Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D., Orloff H., J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949); Jaffe H. N., Doak G. O., J. Chem. Phys., 21, 258 (1963); Jaffe H. N., J. Chem. Phys., 21, 258 (1963).
- Richardson J. W., Niepoort W. C., Powell R. R., Edgell W. F., J. Chem. Phys., 36, 1057 (1962).
- Ballik E. A., Ramsey D. A., Astrophys. J., 137, 61, 84 (1963).

\* Есть перевод издания 1946 г. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, ИЛ, 1948.

\*\* Есть русский перевод первого издания Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947 — Прим. перев.

которые распространяются во всей молекуле в целом. Кроме того, из природы заселенных МО ( $\psi_b$  и  $\psi_n$ ) очевидно, что распределение четырех  $\pi$ -электронов симметрично по двум NO-связям. Это описание

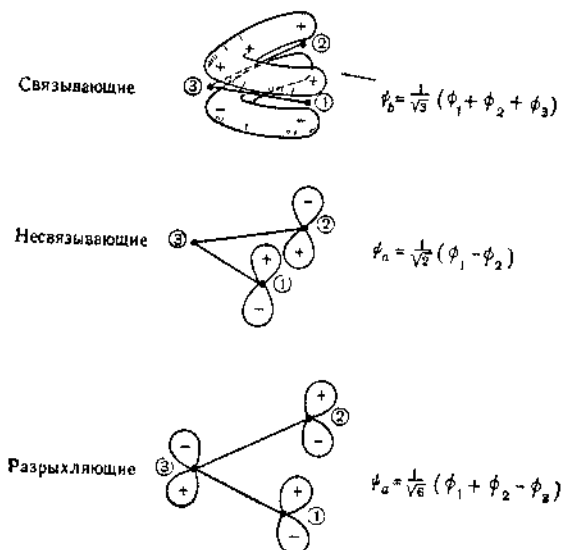
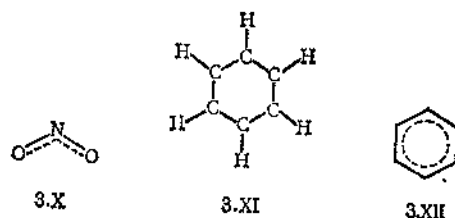


Рис 3.14. Примерный вид  $\pi$  МО в нитрит-ионе  $\text{NO}_2^-$

иногда выражают формулой 3.X, в которой пунктирная линия указывает на связь, обусловленную делокализованными электронами на молекулярных орбиталях



В методе ВС бензол описывается в виде резонансного гибрида канонических структур Кекуле, Дьюара и др. В методе МО его рассматривают в предположении образования охватывающих всю молекулу  $\pi$ -МО. Предполагают, что каждый атом использует свои  $s$ -,  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали и три электрона этих орбиталей образуют  $\sigma$ -связанный скелет (3.XI). Каждый атом углерода имеет  $p_z$ -орбиталь (принадлежащую к  $p\pi$ -типу орбиталей), содержащую один электрон. Эти  $p\pi$ -орбитали могут слиться в различные молекуляр-

ные орбитали, и электроны на них, следовательно, не могут быть локализованы в определенные двойные связи, но могут свободно перемещаться вокруг циркулярных  $\pi$ -МО. Это представление можно символически изобразить при помощи пунктирных линий (3.XII).

### Литература

- Ballhausen C J, Gray H B, Molecular Orbital Theory, Benjamin, New York, 1964  
Введение в качественные аспекты метода ЛКАО МО, написанное, в частности, для химиков неоргаников.
- Cartmell E, Fowles G W A, Valency and Molecular Structure, 2nd ed, Butterworth, London, 1961  
Хорошо написанный вводный материал
- Koulsen, Валентность, «Мир», 1965 (перевод с англ.)  
Может служить лучшей дополнительной литературой, книга написана на высоком уровне с привлечением не слишком большого математического аппарата. Она предназначена для химиков органиков, но это не мешает использовать ее изучающему неорганическую химию.
- Eyring H, Walter J, Kimball G E, Quantum Chemistry, Wiley, New York, 1960 \*  
Более углубленная книга с привлечением математического аппарата.
- Грей Г, Электроны и химическая связь, «Мир», 1967 (перевод с англ.)  
Превосходное введение в метод МО. Примерно того же уровня, что и рассмотренная глава, но значительно полнее.
- Козман У, Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960 г. (перевод с англ.)  
Более углубленный и строго математически обработанный текст
- Lipnet J. W, The Electronic Structure of Molecules, Methuen, London, 1964  
Введение в теорию валентности.
- Маррел Дж, Кеттл С, Теддер Дж, Теория валентности, «Мир», 1968.  
Хороший вводный текст с большим числом примеров из неорганической и органической химии. По достоинству стоит между книгами Коулсона и Эйринга
- Pauling L \*\*, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960  
Эта очень хорошая книга может служить основным источником аргументов в защиту метода валентных связей. Однако необходимо учитывать, что в ней придается исключительное значение этому методу и явно недооцениваются многие его дефекты
- Pauling L, Wilson E B, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935  
Более математизированное и углубленное изложение.

1. Mulliken R S, Rieke C A, Orloff D, Orloff H, J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949), Jaffe H H, Doak G O, J. Chem. Phys., 21, 196 (1963), Jaffe H H, J. Chem. Phys., 21, 258 (1963)
2. Richardson J W, Nieupoort W C, Powell R R, Edgell W F, J. Chem. Phys., 36, 1057 (1962)
3. Ballik E A, Ramsey D A, Astrophys J., 137, 61, 84 (1963)

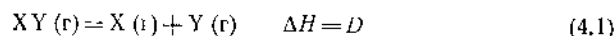
\* Есть перевод издания 1946 г. Эйринг Г, Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, ИЛ, 1948

\*\* Есть русский перевод первого издания Паулинг Л, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.— Прим. перев.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

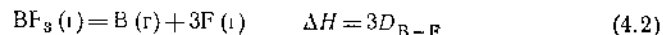
### 4.1. Энергии связей

В предыдущем тексте уже несколько раз был использован термин «энергия связи» в предположении, что читатель уже знал его раньше или его использование может быть достаточно ясно из контекста. В данном разделе это понятие будет разобрано более подробно. Для двухатомных молекул энергия связи  $D$  равна энтальпии реакции

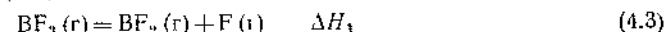


при условии, что все молекулы и атомы находятся в своих основных состояниях. Точнее, эта энергия связи есть функция температуры, и лучшим значением ее должно быть значение для гипотетической реакции при  $0^\circ \text{K}$ . Эти различия между величиной при  $0^\circ \text{K}$  (правильно обозначаемое  $D_0^\circ$  для указания того, что температура равна  $0^\circ \text{K}$  и что двухатомная молекула находится в низшем, т. е. нулевом, колебательном состоянии) и значением при комнатной температуре, обозначаемым  $D_{300}$ , всегда невелики. Они не превышают  $\sim 2,4$  ккал, и всегда справедливо, что  $D_{300} > D_0^\circ$ . Так,  $D_0^\circ$  для  $\text{H}_2$  равна 103,24, а  $D_{300}$  равна 104,18 ккал/моль. Для наших целей различия между значениями  $D_{300}$  и  $D_0^\circ$  неважны, и поэтому будем просто говорить об энергиях разрыва связей, как будто они не зависят от температуры, и использовать обозначение  $D$ .

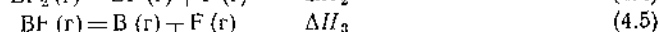
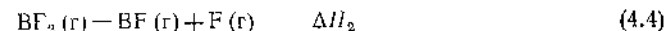
Несмотря на то что энергия связи двухатомной молекулы действительно является экспериментально доступной величиной, следует тщательно определить, что такое энергия связи в многоатомных молекулах. Рассмотрим простейший случай — случай молекулы типа  $\text{AB}_n$ , в которой все В равноценно связаны с А и не связаны между собой. Примером может служить  $\text{BF}_3$ . Поскольку все В—F-связи эквивалентны, все энергии связи В—F должны быть равны. Тогда, очевидно, справедливо отношение



Таким образом, если известны теплоты образования  $\text{BF}_3(g)$ ,  $\text{B}(g)$  и  $\text{F}(g)$ , легко можно подсчитать  $D_{\text{B-F}}$ . Это значение называют *средней термодинамической энергией связи*. Однако оно не равно энергии  $\Delta H_1$  процесса (4.3)

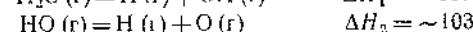
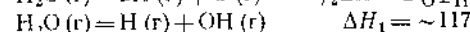


так как если разорвана первая связь, то характер двух остающихся связей неизбежно должен в некоторой степени измениться. Точно так же  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$ , вероятно, не равны одно другому

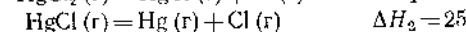
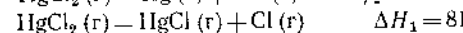
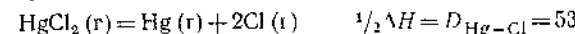


как не равны  $\Delta H_1$  [уравнение (4.3)] или  $D_{\text{B-F}}$ . Конечно, справедливо, что  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 3D_{\text{B-F}}$ , так как сумма уравнений (4.3), (4.4) и (4.5) приводит к уравнению (4.2) и может быть применен закон Гесса. Насколько же различаются  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  и  $D_{\text{B-F}}$ , ответить нельзя, так как нет достаточных данных, необходимых для их расчета.

Вероятно, различия в энергиях последовательной диссоциации и между какой-либо из них и средней энергией могут быть довольно малы, поскольку ни одна из ступеней не связана с изменением в гибридизации центрального атома. Так, для  $\text{H}_2\text{O}$  известны следующие данные (ккал/моль):



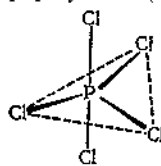
Поскольку атом кислорода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, необходимых для образования двух ОН-связей в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , то должны быть только относительно небольшие изменения в валентном состоянии при разных процессах, и ни одно из них не требует особенно большой энергии возбуждения (промотирования). В случае галогенидов ртути наблюдается совершенно другая ситуация, как показывают следующие данные (ккал/моль):



Разрыв первой Cl—Hg—Cl-связи вызывает небольшие изменения в состоянии атома Hg, в то время как при разрыве второй связи Hg—Cl атом ртути переходит из *sp*-состояния в основное *s*<sup>2</sup>-состояние, освобождая значительное количество энергии, которое частично компенсирует энергию, необходимую для разрыва второй связи. Отсюда  $\Delta H_2 \ll \Delta H_1$ . Другим хорошим примером служит молекула  $\text{CO}_2$ , в которой средняя термодинамическая энергия связи равна 192 ккал/моль, в то время как энергии разрыва каждой из двух

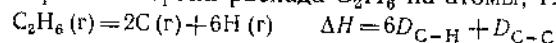
связей равны соответственно 127 и 256 ккал/моль. Это различие обусловлено тем, что удаление первого атома кислорода вызывает переход остающейся связи из состояния приблизительно двойной в приблизительно тройную связь в CO.

Типы молекул, в которых концепция об энергии связи определена недостаточно четко, представлены наиболее широко, а именно такими молекулами, в которых есть два или более вида связей. Очевидно, это может быть в этане, в молекуле которого шесть связей одного типа (C—H-связи) и связь другого типа (C—C-связь), или это может быть менее заметно, как в  $PCl_5$ , структура молекулы которого иллюстрируется формулой (4.1)



4.1

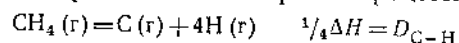
Две аксиальные P—Cl-связи не эквивалентны трем симметричным, эквивалентным экваториальным P—Cl-связям, и нет никакого смысла предполагать, что все пять связей обладают одинаковой прочностью и энергией. В случаях, подобных данному, нет единого пути для определения значения энергии той или иной связи. Для  $C_2H_6$ , например, можно быть уверенным в том, что сумма  $6D_{C-H} + D_{C-C}$  должна быть равна энергии распада  $C_2H_6$  на атомы, т. е.



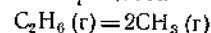
но это дает одно уравнение с двумя неизвестными, так как установлено только, что

$$D_{C-C} = \Delta H - 6D_{C-H} \quad (4.6)$$

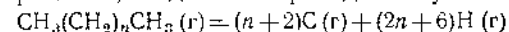
но не известны абсолютные значения  $D_{C-C}$  и  $D_{C-H}$ . В действительности важно знать, что ни одно из таких абсолютных значений не найдено, если определенными значениями считают экспериментально измеренные. Тем не менее полные смысла и полезные величины можно округленно получить для этих количественных характеристик методом, в котором ставится вопрос о внутренней связи интересных значений. Можно рассчитать среднюю энергию связей C—H в метане, так как существуют достоверные экспериментальные данные, определяющие энергию процесса



Если предположить, что значение  $D_{C-H}$  в  $C_2H_6$  такое же, то можно подсчитать  $D_{C-C}$  по уравнению (4.6). После этого оказывается возможным измерить энергию процесса



и можно ожидать, что эта энергия будет достаточно хорошо согласовываться с рассчитанными значениями для  $D_{C-C}$ . И действительно, она согласуется с точностью до нескольких процентов. Если затем рассмотреть процессы, подобные приведенному ниже,



то следует ожидать, что их энергии могут быть вычислены суммированием подходящих величин  $D_{C-C}$  и  $D_{C-H}$ . Этот метод можно уточнить, причем для большей точности можно допустить, что  $D_{C-H}$  метиленовой группы слегка отличаются от  $D_{C-H}$  метильной группы. Оказывается, что при использовании большего числа данных и при разумном оперировании значениями разных энергий связей можно получить набор средних значений, который воспроизводит экспериментальные значения энергии атомизации с точностью до нескольких процентов. Аналогичные операции можно выполнить, помимо углеводородов, и для других молекул, хотя запас таких данных в большинстве случаев ограничен; таким путем были получены средние значения энергий связей, приведенные в табл. 4.1.

Необходимо отметить, что энергии кратных связей, как и следовало ожидать, вообще выше, чем энергии простых связей, но двой-

Таблица 4.1

Некоторые типичные средние значения энергий связей при 25° (ккал/моль на связь)

А. Энергии простых связей\*

H	Ca	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
104	99 83	93 70 38	111 82 48 33	135 116 65 44 37	70 69 — 88 129 42	76 63 50* 84* 117 51* 41	81 62 — — 68 54 55* 63	103 79 48 49 61 86 76 66 58	88 66 58(2) — 57 69 65 51 52 46	71 57 — 48 — 51 51 50 43 36	H C N O F Si P S Cl Br I

Б. Энергии кратных связей

C=C	148	C=N	147	C=O	169	N=N	100
C≡C	194	C≡N	210	C≡O	256	N≡N	226

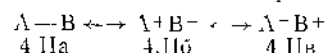
\* Энергии всех связей, включающих углерод, основаны на величине 170.89 ккал/моль для теплоты сублимации графита. Значения, помеченные звездочкой, установлены с использованием различия электроотрицательности.

ная связь в общем не точно в два раза прочнее простой или тройная связь не точно в три раза прочнее простой.

#### 4.2. Электроотрицательности

Концепция электроотрицательности принята большинством химиков, но точное определение ее едва ли возможно. Первоначальное определение «электроотрицательность есть способность атома в молекуле притягивать электроны» было дано Полингом. Однако это, как будет видно, не то же самое, что сродство к электрону.

Рассмотрим связь А—В между несходными атомами А и В. С точки зрения метода ВС, это может быть резонансный гибрид (4.11)



Если атом А значительно более электроотрицателен, чем атом В, то, вероятно, вклад структуры 4.11 б незначителен и им можно пренебречь. Можно ожидать, что участие 4.11 в имеет отношение к величине разности электроотрицательностей так, что если степень участия и отношение известны, то можно вычислить разность электроотрицательностей. Полинг предложил для этого следующую операцию.

Рассмотрим данные табл. 4.2.

Таблица 4.2

Использование данных по энергиям связей (ккал/моль) для оценки электроотрицательностей, найденных методом Полинга

А	В	$D_{\text{A-A}}$	$D_{\text{B-B}}$	$\sqrt{D_{\text{A-A}} D_{\text{B-B}}}$	$D_{\text{A-B}}$	$\Delta^1$	$\Delta^{1/2}$
F	Br	37	46	41	57	16	4,0
Si	F	42	37	40	129	89	9,3
Si	Br	42	46	44	69	25	5,0

$$^1 \Delta = D_{\text{A-B}} - \sqrt{D_{\text{A-A}} D_{\text{B-B}}}.$$

Различные энергии диссоциации связей представляют собой значения, полученные, как описано выше, из термодинамических данных для молекул  $\text{F}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{FBr}$ ,  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiBr}_4$ . Метод обработки этих данных диктуется следующими соображениями. Прежде всего отметим, что в каждом случае  $D_{\text{A-B}}$  больше, чем геометрическое среднее из  $D_{\text{A-A}}$  и  $D_{\text{B-B}}$ . Эту среднюю энергию берут в качестве (гипотетической) энергии связи А—В для случая, когда связь А—В была бы чисто ковалентной, т. е. представлена только канонической формулой (4.11а). Разности  $\Delta$  считают «энергиями ионного резонанса», обусловленными резонансом структур 4.11а и 4.11б. Пред-

полагают, что чем больше разность электроотрицательностей, тем больше должен быть и ионный резонанс и, следовательно, тем больше будет  $\Delta$ . Однако  $\Delta$  непропорциональна разности электроотрицательностей  $\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$ . Таким образом,

$$\begin{aligned} (\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Si}}) - (\chi_{\text{Br}} - \chi_{\text{Si}}) &= (\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Br}}) \\ 89 - 25 &\neq 16 \end{aligned}$$

Однако вообще величина  $\Delta^{1/2}$  должна быть аддитивна или примерно аддитивна. Следовательно, в рассматриваемом случае

$$9,3 - 5,0 = 4,3 \approx 4,0$$

Отсюда, используя соотношение

$$\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}} = K \Delta^{1/2}$$

Полинг составил таблицу относительных электроотрицательностей. Константу  $K$  принимают равной  $23^{-1/2}$  (т. е.  $\Delta$  выражена в электрон-вольтах), так как это дает величины разностей в удобном для использования интервале от 0 до  $\sim 4$ . Как и для электроных потенциалов, для которых могут быть измерены только их разности, так и в случае электроотрицательностей необходимо зафиксировать произвольно выбранную точку. Данные были рассмотрены с учетом того, чтобы можно было получить наилучшее взаимное согласие, если дать элементам от С до F значения от 2,5 до 4,0. Естественно, после того как Полинг таким путем получил первую шкалу электроотрицательностей, были получены новые энергии связей и электроотрицательности были пересчитаны. Значения, приведенные в табл. 4.3 как «электроотрицательности по Полингу», были рассчитаны методом Полинга, но в общем случае не являются теми значениями, которые он получил первоначально.

Среди множества методов, предложенных для установления экспериментально или расчетным путем значений электроотрицательностей, упомянем только два. Малликен из теоретических соображений показал, что тенденция атома в молекуле конкурировать с другим, с ним связанным атомом в притяжении совместно обладаемых электронов, должна быть пропорциональна  $(I+A)/2$ , т. е. среднему из его потенциала ионизации и сродства к электрону. Физически это разумно, так как следует ожидать, что суммарная способность атома притягивать электроны, находящиеся в совместном владении, может быть средним из величин, связанных со склонностью свободного атома удерживать его внешние электроны и притягивать дополнительные электроны. Найдено, что если значения  $I$  и  $A$  выражены в электрон-вольтах, то значение электроотрицательности по Малликену можно скорректировать так, чтобы при делении их на 3,15 они дали крайне незначительные средние отклонения от значений Полинга. Типичные электроотрицательности по Малликену приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

## Электроотрицательности элементов

Значения, набранные жирно, получены с использованием формулы Олдред — Рохова; значения, набранные курсивом, определены методом Полинга и значения, набранные светлым, рассчитаны методом Малликена<sup>a)</sup>

I	II	III	IV	II	II	II	II	II	II	III	IV	III	II	III	II	I <sup>b</sup>
H 2,20																He
Li 0,97	Be 1,47															F Ne
0,98	1,57															4,10
0,94	1,46															3,98
																3,91
Na	Mg															Cl Ar
1,01	1,23															2,83
0,93	1,31															3,16
0,93	1,32															3,00
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br Kr
0,91	1,04	1,20	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96
0,80										1,36	1,49	1,95		1,75	2,23	2,76

## Продолжение

I	II	III	IV	II	II	II	II	II	II	II	II	III	IV	III	II	I <sup>b</sup>
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I Xe
0,82	0,95	1,22	1,33		2,16			2,28	2,41	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	2,10	2,21
										1,36	1,4	1,80		1,65		2,66
Cs 0,86	Ba 0,97	*	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,41	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At Rn
0,79	0,89							2,20	2,28	2,54	2,60	2,04	2,33	2,02		1,96
Fr 0,86	Ra 0,97	**														
		* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		1,08	1,06	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14
		1,10	1,12	1,11	1,11	1,11	1,17		1,20		1,22	1,23	1,24	1,25		1,27
		** Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
		1,00	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22									
					1,22	1,28	1,28									

← ~ 1,2 (включено)

<sup>a)</sup> Значения по Олдреду — Рохову взяты из *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 264 (1958)Значения по Полингу взяты из *At. Phys. and Chem.*, 17, 215 (1961).Значения по Малликену взяты из *Phys. and Chem.*, 55, 745 (1957)<sup>b)</sup> Римские цифры в головке таблицы соответствуют состояниям окисления, использованным для расчёта значений по Полингу

Эмпирический метод Оллреда и Рохова как будто имеет определенные преимущества, обусловленные как раз его полным и прямым эмпиризмом. Качественные определения электроотрицательности по Полингу интерпретируют следующим образом. Предполагают, что электрон в связи притянут к одному из двух ядер по закону Кулона

$$\text{Сила} = \frac{Z^* e^2}{r^2}$$

где  $Z^*$  — эффективный заряд ядра (который «ощущает» электрон) и  $r$  — среднее расстояние от ядра.  $Z^*$  определяют, используя набор параметров экранирования, полученный несколько лет назад Слейтером, и  $r$  принимают равным ковалентному радиусу атома, который для гомоядерной двухатомной молекулы составляет половину межъядерного расстояния. (Ковалентные радиусы будут рассмотрены в дальнейшем). Чтобы вычисленные силы, которые являются абсолютными электроотрицательностями, отнести к произвольно выбранным и относительным значениям по Полингу, строят график, по осям которого откладывают эти силы и значения электроотрицательности по Полингу. По этим точкам проводят наиболее точно прямую линию и из ее наклона и длины отрезка, отсекаемого этой линией на оси ординат, получают следующее уравнение для электроотрицательностей по Оллреду и Рохову:

$$\chi_{\text{AR}} = 0,359 \frac{Z^*}{r^2} + 0,744$$

Полный набор электроотрицательностей по Оллреду и Рохову приведен в табл. 4.3.

Важно отметить, что должно наблюдаться изменение электроотрицательности элемента от одного соединения или одной характеристики связи к другим в зависимости от его валентного состояния. Это станет понятнее, если рассмотреть определение Малликена. При строгом применении определения Малликена следует принимать не значения  $I$  и  $A$ , относящиеся к основному состоянию атома, а значения, связанные с *валентным состоянием* (см стр. 86) атома в конкретных соединениях, а эти значения изменяются с изменением характера валентного состояния. Так, для азота в  $sp^3$ -валентном состоянии электроотрицательность по Малликену равна 2,33, в то время как для  $sp^4$ -состояния  $\chi_M$  равна 2,55. Первое из них приведено в табл. 4.3, так как валентное состояние N в его обычных трехвалентных соединениях, вероятно, всегда близко к  $sp^3$ . Нельзя предполагать, что электроотрицательность элемента не зависит от его валентности. Сера в молекуле  $\text{SCl}_2$ , несомненно, должна иметь электроотрицательность, отличную от электроотрицательности серы в  $\text{SF}_6$ . Очевидно, атом должен обладать большим притяжением электронов в высокоокисленном состоянии, чем в низкоокис-

ленном. Таким образом, числа в табл. 4.3 не могут служить точной мерой электроотрицательности, но лишь примерной характеристикой, возможно средними величинами в ряду соединений каждого элемента.

### 4.3. Длина связей и ковалентные радиусы

Длины связей, т. е. межъядерные расстояния в молекулах, можно измерить многими способами, и в настоящее время есть значительное число таких данных. Если рассмотреть гомоядерные двухатомные молекулы с простой связью, такие, как  $\text{F}_2$  или  $\text{Cl}_2$ , атомам F и Cl можно приписать ковалентные радиусы простых связей, равные половине межъядерного расстояния в соответствующих молекулах. Следует отметить, что очень часто сумма ковалентных радиусов равна межъядерному расстоянию в межгалогенидах, таких, как  $\text{Cl}-\text{Br}$  (вычислено 2,13; найдено 2,11). Для элементов, которые не могут образовывать двухатомные молекулы с простыми связями, используют другие методы определения радиусов. Так, поскольку расстояние C—C в алмазе и множестве органических молекул найдено равным  $1,54 \pm 0,01$  Å, то ковалентный радиус атома углерода принимают равным 0,77. Чтобы получить ковалентный радиус атома азота, вычитают 0,77 из расстояния C—N в молекуле  $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ , при этом получают 0,70. Этим способом можно составить таблицу ковалентных радиусов простых связей (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Некоторые ковалентные радиусы простых связей (ангстремы)

H <sup>a</sup>	0,28	O	0,66
C	0,77	S	1,04
Si	1,17	Se	1,17
Ge	1,22	Te	1,37
Sn	1,40	F	0,64
N	0,70	Cl	0,99
P	1,10	Br	1,14
As	1,21	I	1,33
Sb	1,41		

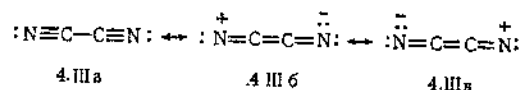
<sup>a</sup> Половина длины связи в  $\text{H}_2$  равна 0,375, но эту длину нельзя использовать, если H связан с другими атомами. Значение 0,28 получено вычитанием радиуса H из различных длин H—X-связей.

Также можно получить и радиусы кратных связей. Например, для тройной связи радиусы атомов углерода и азота можно вычислить из длин связей в  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  и  $\text{N}\equiv\text{N}$ ; они равны 0,60 и 0,55,



причем для длины связи  $C \equiv N$  они дают величину 1,15 по сравнению с 1,16, полученной экспериментально. Можно сделать вывод, что чем выше порядок связи между атомами, тем она короче. Так, для длин углерод-углеродных связей типичны следующие величины:  $C-C$  1,54;  $C=C$  1,33;  $C \equiv C$  1,21.

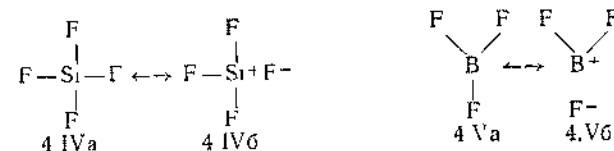
Справедливо, однако, также, что на длину связи в значительной мере влияет и гибридизация. Так, определено, что  $C-C$ -расстояние, равное 1,54, относится к связи между двумя  $sp^3$ -гибридизованными атомами, а  $C=C$ -расстояние обычно относят к связи между двумя  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, в то время как  $C \equiv C$ -связь, главным образом, наблюдается между  $sp$ -гибридизованными углеродными атомами. Поскольку  $2s$ -орбиталь углерода имеет меньший средний радиус, чем  $2p$ -орбиталь, следует ожидать, что чем больше  $s$ -характер используемой орбитали, тем короче должно быть межъядерное расстояние, при котором будет наблюдаться лучший баланс между перекрыванием и отталкиванием в  $\sigma$ -связи. Отсюда по меньшей мере часть описанного ранее сокращения длины связей определяется этим эффектом, а не  $\pi$ -связыванием. Было установлено, что в случае простой связи радиусы атома углерода в разных состояниях гибридизации равны:  $sp^3=0,77$ ;  $sp^2=0,74$  и  $sp=0,70$ . Если учесть также этот эффект, то некоторые ранее сделанные выводы о важности резонанса простых и кратных связей становятся сомнительными. Например,  $C-C$ -связь в циане равна только 1,37 Å. Если принять длину простой  $C-C$ -связи равной  $2 \times 0,77 = 1,54$  Å, заметно сильное сокращение и тогда предполагают, что в дополнение к структуре 4.IIIa большую роль в описании BC приобретают канонические формулы 4.IIIб и 4.IIIв.



Однако, если учесть, что атом углерода имеет  $sp$ -гибридизацию, «ожидаемая» длина  $C-C$ -связи в 4.IIIa равна только  $2 \times 0,70 = 1,40$  Å и важность структур 4.IIIб и 4.IIIв становится незначительной.

К сожалению, рассмотренный случай не настолько показателен, насколько можно представить себе из приведенного выше примера, который был специально выбран, чтобы проиллюстрировать, как применима система таких взглядов в действии. Существует много случаев, когда она не удовлетворяет. Может показаться странным, почему радиус азота (0,70) получен из  $C-N$ -связи в метиламине вместо  $N-N$ -связи в гидразине  $H_2N-NH_2$ , что было бы ближе к процедуре, использованной для расчета радиуса атомов галогенов. Ответ заключается в том, что половина  $N-N$ -расстояния в моле-

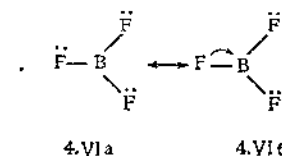
куле гидразина равна 0,73 и это не согласуется с большинством других данных, полученных для длины  $N-X$ -связей, дающих величину 0,70. (Более длинную связь  $N-N$  в  $N_2H_4$  лучше объяснить отталкиванием между свободными парами электронов на атомах N.) Еще более поразительны случаи, подобные соединению  $SiF_4$ , для молекулы которого рассчитанное расстояние связи  $Si-F$  равно 1,81, в то время как истинное расстояние составляет  $\sim 1,54$ . Также для молекулы  $BF_3$  вычисленное расстояние  $B-F$  должно быть равно  $\sim 1,5$  Å (ковалентный радиус B нельзя оценить однозначно), хотя измеренное расстояние равно 1,30. Шомакер и Стивенсон предположили, что поскольку эти «укорочения» наблюдаются вообще в связях между атомами с неодинаковой электроотрицательностью, то они, по-видимому, обусловлены повышением прочности и тем самым укорочением длины связей вследствие ион-ковалентного резонанса  $4.IVa \leftrightarrow 4.IVб$  (три аналогичные ионные формы) и  $4.Va \leftrightarrow 4.Vб$  (две аналогичные ионные формы).



Поэтому они предложили уравнение, известное как соотношение Шомакера — Стивенсона, которое учитывает это явление и ставит длину связи в зависимость от разности электроотрицательностей, которая служит показателем ионного характера связи. Уравнение, предложенное ими, имеет вид

$$r_{A-B} - r_A - r_B = 0,09 \chi_A - \chi_B$$

где  $r_A$  — ковалентный радиус атома A. Это соотношение на самом деле выполняется не вполне удовлетворительно, оно дает только качественное приближение, так как в одних случаях оно предсказывает слишком малое укорочение, например для  $Si-O$  и  $Si-F$ , а в других слишком большое, например для  $C-Cl$ . В случае  $BF_3$  укорочение связи можно также приписать появлению двосвязности в связи  $B-F$ , поскольку бор имеет вакантную  $p$ -орбиталь и атом фтора обладает заполненной  $p$ -орбиталью ( $4.VIa \leftrightarrow 4.VIб$  и две другие аналогичные формы)



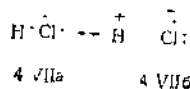
В  $\text{SiF}_4$   $\pi$ -связывание с использованием  $2p$ -орбиталей F и  $3d$ -орбиталей Si могло бы также повести к укорочению связей. Вероятно, как и ионно-ковалентный резонанс, так и проявление многосвязности играют весьма значительную роль.

В заключение можно сказать, что концепция атомных ковалентных радиусов полезна, но не следует ожидать большего соответствия между межатомными расстояниями, полученными экспериментально, и суммами ковалентных радиусов, если окружение одного или обоих атомов заметно отличается от окружения тех же атомов в молекулах веществ, для которых были определены эти радиусы. Может ли ионность связи быть связана количественно с отклонениями от ковалентных радиусов? Кажется логичным, что ковалентные радиусы не могут описывать очень точно связи с заметно ионным характером.

#### 4.4. Связь и молекулярная полярность

Электрическая полярность молекулы выражается ее *дипольным моментом*. Система, состоящая из положительного заряда  $+x$  и отрицательного заряда  $-x$ , удаленных на расстояние  $d$ , обладает дипольным моментом с величиной  $xd$ . Если  $x$  равно заряду электрона ( $4,80 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед.) и  $d=1\text{А}$ , то  $xd=4,80\text{ D}$  (дебаевских) единиц. Важно понять, что дипольный момент — величина векторная, так как он обладает определенным направлением паряду с величиной. Примем произвольное условие, что вектор направлен в сторону отрицательного конца диполя.

Дипольный момент молекулы можно представить так, словно он является векторной суммой моментов, связанных с разными частями молекулы. Естественно, эти составляющие взаимозависимы, и ни одно из них не может быть изменено без изменений по меньшей мере второго порядка других составляющих. Сначала рассмотрим гетероядерную двухатомную молекулу, такую, как  $\text{HCl}$ . Любая такая молекула должна иметь дипольный момент, так как оба ее конца различны и различные факторы, вызывающие полярность величиной  $dx$ , могут быть точно погашены одна другой лишь в случае комплекса невероятных случайных обстоятельств. Электронную структуру  $\text{HCl}$  можно выразить очень просто, написав ее в виде ион-ковалентного гибрида двух льюисовских структур (4.VII)



Можно использовать уравнение (3.12), а именно

$$\psi = (1 - 2\lambda + 2\lambda^2)^{-1} \cdot [(1 - \lambda) \psi_{\text{ков}} + \lambda \psi_{\text{ион}}]$$

и определить процент ионного характера в виде  $100 \lambda$ .

Межъядерное расстояние в  $\text{HCl}$  равно  $1,27\text{ А}$ . Если  $\lambda$  равно единице, то дипольный момент должен быть равен  $6,1\text{ D}$ . Если предположить, что  $\psi_{\text{ков}}$  соответствует неполярности (предположение, как вскоре станет ясно, ошибочное), можно сказать, что, поскольку измеренный дипольный момент равен только  $1,03\text{ D}$ , отсюда следует вывод, что процент ионного характера равен лишь  $100 \times (1,03/6,1) = 17\%$ , т. е.  $\lambda=0,17$ . Точно так же можно вычислить процентную долю ионного характера, равную  $43, 11$  и  $5$  соответственно для  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ . Этот метод был предложен Полингом для получения соотношения между разностями электроотрицательностей и процентом ионного характера. Если графически представить зависимость полученных процентных долей от  $x_{\text{H}} - x_{\text{H}}$ , где  $x_{\text{H}}$  — электроотрицательности атомов галогенов, то получим плавную кривую, описываемую уравнением

$$\text{Процент ионного характера} = 18(x_{\text{X}} - x_{\text{H}})^{1/4}$$

Допустим, что это уравнение справедливо и для других соединений. Однако следует отметить, что для некоторых классов, таких, как галогениды щелочных металлов, оно неприменимо.

Сейчас известно, что этот метод, вероятно, неприменим и для других случаев, исключая качественные определения. Основным источником ошибок является предположение о неполярности  $\psi_{\text{ков}}$ . На самом деле она полярна вследствие: а) собственного внутреннего полярного характера ковалентной связи и б) вклада орбитального момента неподсоединенных пар электронов в общий дипольный момент. Рассмотрим эти факторы более подробно.

1. *Полярный характер гетероядерной связи*. Если протон и  $\text{Cl}^+$ -ион — (предположив для последнего в данный момент сферическую симметрию и, следовательно, отсутствие собственного диполя) поместить на расстояние  $1,27\text{ А}$  друг от друга и затем ввести между ними два электрона, то система в целом будет нейтральна. Если центр действия зарядов этих двух связывающих электронов поместить точно на середину расстояния между ядрами, то в таком случае система не будет обладать дипольным моментом. Однако, поскольку орбиталь водорода значительно меньше орбитали хлора, центр действия зарядов связывающих электронов должен быть ближе к атому H, чем к атому Cl, в результате чего появится дипольный момент, т. е.



Установлено, что этот дипольный момент равен  $\sim 1,0\text{ D}$ .

2. *Орбитальные моменты неподеленных электронов.* В качестве межъядерной оси выберем ось  $z$  системы координат с атомом хлора в начале координат. Если атом хлора использует чистую  $p_z$ -орбиталь для образования связи, то в этом случае конфигурация остальных, неподеленных или несвязывающих электронов будет  $s^2 p_x^2 p_y^2$  и они не могут ничего внести в полярность системы.  $s$ -Электроны распределены сферически вокруг ядра атома хлора,  $p_x$  (также и  $p_y$ )-электроны расположены в диске, перпендикулярном оси  $z$ , с ядром атома хлора в центре. Теперь вместо этого предположим, что у атома хлора полная  $sp^3$ -гибридизация и использована одна из этих гибридных орбиталей для образования связи. Остаточные три

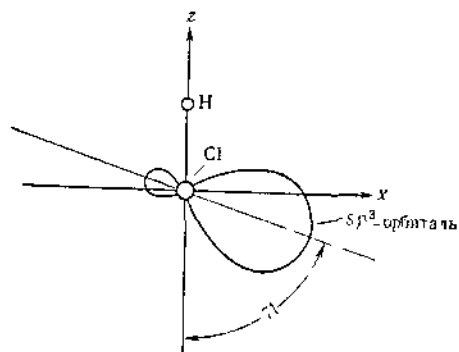


Рис. 4.1 Диаграмма, иллюстрирующая электрическую асимметрию электронов на гибридной  $sp^3$ -орбитали хлора в HCl.

пары электронов должны находиться на трех эквивалентных гибридных орбиталях, которые имеют форму, примерно приведенную на рис. 4.1. Легко видеть, что электроны на таких орбиталях сосредоточены главным образом под плоскостью  $xy$ , и, следовательно, должен появиться *орбитальный дипольный момент*, который можно выразить вектором величины  $v$  вдоль оси орбитали. В таком случае существует вклад дипольного момента в направлении связи  $-v \cos 71^\circ$  или в целом от трех таких орбиталей,  $-3v \cos 71^\circ$ , т. е.

$$\frac{-3v \cos 71^\circ}{\text{H}-\text{Cl}}$$

(Векторная сумма в плоскости  $xy$ , естественно, равна нулю.) Далее, не следует думать, что атом хлора имеет полную  $sp^3$ -гибридизацию и что неподеленные пары внесут свой вклад в максимальной степени; скорее следует ожидать значительно меньшего вклада от несвязывающих электронов. Есть ряд причин, однако, полагать, что *некоторая* гибридизация все же должна происходить.

Можно продолжить эту цепь аргументов далее, но на этом остановимся и посмотрим, какие можно сделать общие выводы относительно связи молекулярного дипольного момента и разных его составляющих, из которых три главные были обсуждены. Во-первых, если и не предположить, что внутренняя собственная полярность связи и орбитальные моменты неподеленных пар точно сбалансированы между собой (и едва ли это так для всех галогеноводородов, даже если это случайно и осуществляется в одном из них), вообще не существует *a priori* какого-либо соотношения между молекулярным дипольным моментом и процентом ионного характера, как было предположено вначале. В действительности, если полярность связи даст наибольший вклад, то тогда момент *может* оказаться направленным противоположно тому, который предсказывают простые выводы, приписывающие полный момент резонансу 4.VII а с 4.VII б. Следует указать, что чрезвычайно трудно экспериментально определить *направление* диполя в молекуле HCl или в каких-либо других аналогичных молекулах, хотя было показано, что H в HI положителен по отношению к I. Несмотря на то что приведенное обсуждение может несколько обескуражить в своем стремлении перейти от состояния четкой простоты к неопределенной сложности, все же ничего нельзя выиграть, делая вид, что вещи проще, чем они есть на самом деле.

Закончим этот раздел рассмотрением того, как можно общий дипольный момент многоатомной молекулы представить в виде векторной суммы разных составляющих диполей. Предположим, что имеется правильная пирамидальная молекула  $AB_3$ . Вследствие ее симметрии и дипольный момент должен быть направлен вдоль оси симметрии третьего порядка. Если каждая ось связи A—B образует угол  $\theta$  с этой осью симметрии, можно сказать, что общий дипольный момент  $\mu$  представляет собой векторную сумму трех равных моментов связей, каждый из которых равен  $(\mu/3) \cos \theta$ . К сожалению, эта схема слишком проста, чтобы быть удовлетворительной, как покажет следующий пример.

Две пирамидальные молекулы  $NH_3$  и  $NF_3$  имеют дипольные моменты, равные соответственно 1,5 и 0,2 D. Зная углы связей ( $\angle HNH = 106,75^\circ$ ,  $\angle FNF = 102,5^\circ$ ), можно легко вычислить, что момент связи N—H равен  $\sim 1,33$  D, а момент связи N—F равен  $\sim 0,15$  D. Однако беда заключается в том, что эти результаты, по-видимому, не могут вызвать доверия. В первую очередь следует

ожидать, что дипольный момент связи  $\overrightarrow{N-F}$  должен быть много больше 0,15 D. Во-вторых, если допустить, что диполь связи определяется только разностью электроотрицательностей, то диполь  $\overrightarrow{N-H}$  должен быть меньше, чем диполь  $\overrightarrow{N-F}$ . Если обсудить N—H-связь так же, как H—Cl-связь, и учесть, что, несмотря на тен-

денцию электроотрицательности вызывать появление момента  $\overleftarrow{N-H}$ , разница в размерах перекрывания орбиталей может вызвать противоположную полярность  $\overrightarrow{N-H}$ , то еще труднее поверить, что по абсолютному значению момент  $N-H$  в  $\sim 9$  раз больше момента  $N-F$ . Удовлетворительное объяснение молекулярных дипольных моментов можно, однако, пайги, если принять во внимание гибридизацию атома азота и соответствующие орбитальные моменты неподеленных пар электронов на атоме азота в каждой молекуле. Наблюдаемые углы связей много больше  $90^\circ$ , хотя и не столь велики, как  $109^\circ$ , и можно полагать, что атом азота в каждом случае

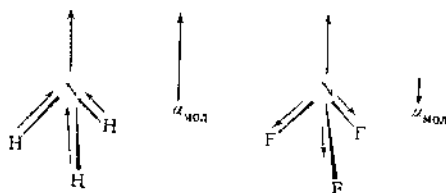


Рис. 4.2 Диаграмма, представляющая молекулярный дипольный момент ( $\mu_{\text{мол}}$ ) в виде векторной суммы моментов связей и момента неподеленной пары электронов в  $NH_3$  и  $NF_3$ .

связывает три атома гибридными  $sp$ -орбиталями с несколько меньшим количеством  $s$ -характера, чем то, которое имеет место в правильном  $sp^3$ -гибриде. Следовательно, неподеленная пара электронов не может занимать чистую  $s$ -орбиталь, если электроны распределены сферически вокруг атома азота и не вносят ничего в полярность молекулы. Вместо этого они находятся в  $s-p_2$ -гибриде так, что больше сосредоточены над атомом азота, чем под ним. Следовательно, если предположить, что направление моментов связей  $N-H$  такое, как было показано, то чистую полярность каждой молекулы можно объяснить при помощи векторной суммы моментов связей и момента свободной пары электронов, как показано на рис. 4.2. Вообще моменты связей нельзя только геометрически связывать с молекулярным моментом, следует учитывать также гибридизацию и выпячивающие из нее орбитальные моменты неподеленных пар. Еще раз необходимо предостеречь: для предположения, что гибридизацию можно рассчитывать из величин углов связей, требуется серьезное подтверждение. Возможно, что орбитали расположены не *точно* вдоль межъядерных направлений, т. е. связи могут быть *немного изогнуты*. Существуют доказательства того, что действительно могут быть слегка изогнутые связи [1], тем не менее даже легкий изгиб может существенно изменить тип расчета, указанного выше.

#### 4.5. Некоторые зависимости между свойствами связей

Выше уже были рассмотрены длина и энергия связи и отмечено, что обе эти характеристики изменяются — первая обратно, вторая прямо — при изменении порядка связи. Другой доступной измерением характеристикой связи, величина которой прямо связана с порядком связи, является *силовая постоянная* связи. Силовая постоянная связи между атомами А и В определяется уравнением

$$\nu [cm^{-1}] = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{f}{4\pi^2\mu}} \quad (4.7)$$

где  $\nu$  — частота колебания связи, выраженная волновым числом ( $cm^{-1}$ ) [приложение II],  $c$  — скорость света и  $\mu$  — приведенная масса осциллятора А—В (г). Если значение постоянных величин подставить в уравнение (4.7) вместе с числовыми факторами, чтобы получить возможность подстановки атомных масс, выраженных в единицах обычных атомных весов (т. е.  $^{12}C=12,00$ ), то получим, что

$$\nu^2 = 17,0 \times \frac{f}{\mu} \quad (4.8)$$

Таким образом, если была измерена частота колебания  $\nu$ , что наиболее обычно при снятии инфракрасного спектра, или спектра комбинационного рассеивания (Раман-спектра), то можно вычислить силовую постоянную. В многоатомных молекулах часто существует сильное взаимодействие между колебаниями разных связей, так что расчет силовой постоянной отдельной связи нельзя выполнить прямо по какой-то одной из полученных частот. Тем не менее существуют хорошо разработанные методы для решения этой задачи.

Качественные соотношения между тремя характеристиками связи — длиной, энергией диссоциации и силовой постоянной — часто бывают полезными для предсказания или интерпретации физических сил или химических свойств. Поскольку известно, как каждая из них зависит от порядка связи, можно найти зависимость какой-либо одной из них от других.

В частности, известно, что:

- 1) с возрастанием порядка связи
  - длина уменьшается,
  - энергия возрастает,
  - силовая постоянная увеличивается;
- 2) с возрастанием длины связи
  - энергия уменьшается,
  - силовая постоянная уменьшается;

- 3) с возрастанием энергии  
длина уменьшается,  
силовая постоянная увеличивается;
- 4) с возрастанием силовой постоянной  
длина уменьшается,  
энергия увеличивается

Ни одно из этих соотношений большей частью не является линейным в каком-либо заметном интервале. На рис. 43—45 показаны некоторые типичные схемы зависимости одной из характеристик от других. Форму кривых легко понять, исходя из простых соображений. Рассмотрим рис. 45, который представляет собой график зависимости длины связи от порядка связи для связей молибден — углерод. Кривая асимптотически приближается к вертикальной оси, так как по мере того, как длина связи стремится к бесконечности, силы притяжения между атомами стремятся к нулю. Кривая также асимптотически приближается к горизонтальной линии при малых значениях длины связи. С ростом сил между атомами длина связи уменьшается, но в конце концов силы отталкивания, обусловленные главным образом отталкиваниями между внутренними электронными оболочками двух атомов, должны стать настолько большими, что дальнейшее возрастание в силах притяжения станет слишком небольшим, чтобы дальше в заметной степени укор-

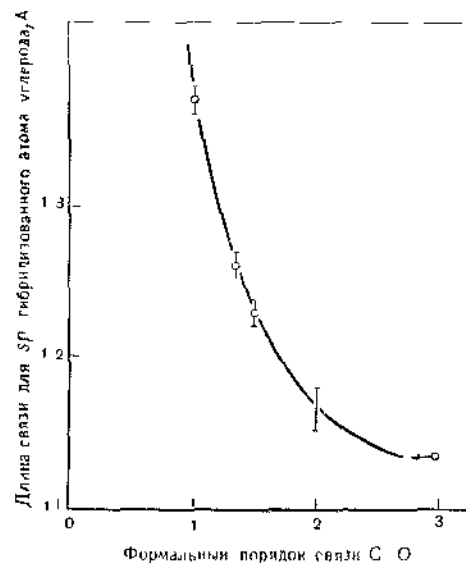


Рис. 43 График зависимости длины связи от порядка связи C—O [Cotton F. A., Wing R. M., Inorg. Chem., 4, 314 (1965)]

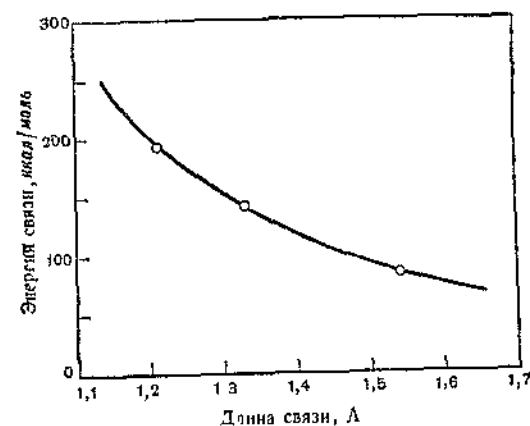


Рис. 44. График зависимости энергии связи C—C от ее длины (по данным табл. 41 и разд. 43)

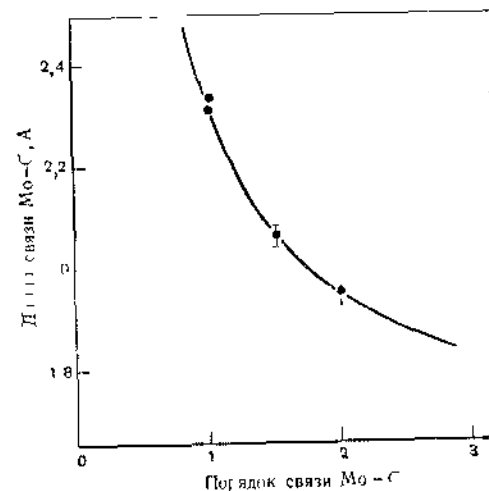


Рис. 45 График зависимости длины связи от ее порядка для связи Mo—C [Cotton F. A., Wing R. M., Inorg. Chem., 4, 314 (1965)]

ротить связь. Эти силы отталкивания имеют обратную зависимость от длины связи  $l$  с очень большим показателем, примерно 10—12, а именно:

$$\text{Силы отталкивания пропорциональны } \frac{1}{l^{10-12}}$$

Эти соотношения могут быть использованы в определенных подпадающих случаях.

#### 4.6. Ван-дер-Ваальсовы радиусы

Ранее были обсуждены расстояния между ионами в ионных твердых веществах и установлено, что их можно считать примерно равными сумме подходящих ионных радиусов. Были рассмотрены также ковалентные радиусы, сумма которых почти равна расстоянию между связанными атомами в ковалентных молекулах. Остается рассмотреть расстояния между атомами в жидкостях и твердых телах, если эти атомы не связаны между собой ионно или ковалентно.

Рассмотрим, например, инертные газы. Тот факт, что их можно превратить в жидкость или твердое тело, доказывает вообще наличие *некоторых* сил притяжения между атомами; в то же время исключительно низкие температуры, необходимые для их конденсации, доказывают, что эти силы чрезвычайно малы. Такие силы обычно называют силами Ван-дер-Ваальса, по имени датского физика, который впервые отметил их важность тем, что учел их в уравнении состояния газов; иногда эти силы называют также силами Лондона, так как их природа была объяснена Фрицем Лондоном с использованием квантовой механики. О них упоминалось раньше как о второстепенной составляющей в полных силах притяжения в ионных кристаллах. В кристаллах инертных газов отсутствуют какие-либо электростатические взаимодействия, и ван-дер-Ваальсовы силы являются единственными силами притяжения. Как в ионных кристаллах, равновесным расстоянием между атомами является то, при котором силы притяжения уравновешены силами отталкивания, обусловленным перекрыванием внешних частей электронных облаков. Поскольку эта сила отталкивания возрастает очень быстро с уменьшением расстояния и становится существенной лишь при очень малых расстояниях, то ионный радиус  $\text{Br}^-$  и половина расстояния для наиболее тесного сближения двух атомов криптона в твердом криптоне не должны очень сильно отличаться, вопреки различиям в характере сил притяжения. Эту последнюю величину — половину расстояния наиболее тесного сближения атомов Kr в твердом криптоне — называют ван-дер-Ваальсовым радиусом криптона. Тем не менее ван-дер-Ваальсовы радиусы значительно больше ковалентных радиусов. Так, ионный радиус  $\text{Br}^-$  равен 1,95 Å, ковалентный радиус Br равен 1,15 Å, а ван-дер-Ваальсов радиус Kr равен 2,00 Å.

Ван-дер-Ваальсовы радиусы для всех элементов можно установить, если из структурных исследований известны расстояния наибольшего сближения их атомов по отношению к другим атомам, когда не существует никакой химической связи между ними. Так, в твердом броме наименьшее расстояние между несвязанными атомами брома равно 3,90 Å, что дает ван-дер-Ваальсов радиус, равный 1,95 Å. Если рассмотреть кристаллы, состоящие из молекул с по-

стоянными дипольными моментами, то диполь-дипольное притяжение будет вносить свой вклад в устойчивость кристаллов, но наибольшее сближение двух несвязанных атомов тем не менее можно считать суммой их ван-дер-Ваальсовых радиусов. Как для ионных и ковалентных радиусов, для ван-дер-Ваальсовых известны отклонения от аддитивности, поскольку основное понятие слишком упрощено, однако обычно встречающимся атомам неметаллов можно приписать набор радиусов, который находится в хорошем согласии с

Таблица 4.5

Ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов неметаллов (ангстремы)

H	1,2				
N	1,5	O	1,40	F	1,35
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15

Радиус метильной группы: 2,0 Å  
Половина голцины ароматического кольца: 1,85 Å

большим числом экспериментальных данных. Набор ван-дер-Ваальсовых радиусов, вычисленных Полингом, приведен в табл. 4.5.

#### 4.7. Молекулярная симметрия

Если считают, что молекула имеет симметрию, то имеют в виду, что определенные части ее можно поменять местами с другими без изменения внешнего вида молекулы в целом. Говорят, что части, которые можно поменять местами, эквивалентны по своей симметрии. Несмотря на то что изучение правил и соотношений, которые разработаны для анализа и выражения свойств симметрии молекул, выходит за рамки данной книги, все же следует кратко изложить номенклатуру. В последние годы исследовательская литература по неорганической химии все в возрастающей степени пополняется ссылками на молекулярную симметрию, так что необходимо ознакомиться по меньшей мере с интерпретацией обозначений, чтобы читать о ней с пониманием.

Существуют четыре способа совмещения эквивалентных частей молекулы, называемые *операциями симметрии*. Можно рассмотреть и другие; однако достаточно и этих четырех, которые обычно используют:

1. Простой поворот вокруг оси, проходящий через молекулу на угол  $2\pi/n$ . Эту операцию называют *собственным вращением*

и обозначают  $C_n$ . Естественно, что, если ее повторить  $n$  раз, молекула, пройдя через все положения, вернется к исходной ориентации.

2. Отражение всех атомов в плоскости, проходящей через молекулу. Эту операцию называют *отражением* и обозначают  $\sigma$ .

3. Отражение всех атомов через центр молекулы. Эту операцию называют *инверсией* и обозначают  $i$ .

4. Комбинация в любом порядке вращения молекулы вокруг оси, проходящей через молекулу, на угол  $2\pi/n$  и отражение всех атомов в плоскости, перпендикулярной оси вращения, называют *несобственным вращением* и обозначают  $S_n$ .

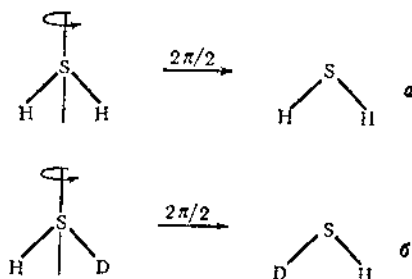


Рис. 4.6. Схемы операции  $C_2$  с молекулой  $H_2S$ , приводящей к ориентации, неотличимой от исходной, и с молекулой  $HSD$ , ведущей к заметному изменению ориентации

Эти операции являются операциями симметрии только в том случае, если внешний вид молекулы после одной из операций остается точно таким же, каким он был до проведения операции. Так, рассмотрим вращение молекулы  $H_2S$  на  $2\pi/2$  вокруг оси, проходящей через атом  $S$  и делящей на две равные части угол  $H-S-H$ . Как показано на рис. 4.6, эта операция совмещает атомы  $H$  и связи  $S-H$ . Поскольку эти атомы и связи эквивалентны, не существует никакого физического различия (т. е. имеющего физический смысл или физически измеряемого) состояний до и после операции. Однако для молекулы  $HSD$  соответствующая операция заменит  $S-H$ -связь на  $S-D$ -связь, и наоборот, и наступят изменения, поэтому для  $H_2S$  операция  $C_2$  является операцией симметрии, в то время как для  $HSD$  она не является таковой.

Проанализируем некоторые типичные операции симметрии. Молекулу  $BF_3$  можно выбрать для иллюстрации целого ряда таких операций. Если обратиться к рис. 4.7, то видно, во-первых, что операцию  $C_3$  можно произвести вокруг оси, перпендикулярной плоскости молекулы. Существуют также три разные операции  $C_2$ , которые можно осуществить вокруг осей, совпадающих с тремя  $B-F$ -связями. Кроме того, существуют три плоскости, каждая из

которых включает  $B-F$ -связь и перпендикулярна плоскости молекулы, в которой может быть осуществлено отражение  $\sigma$ . Возможно также отразить молекулу в самой молекулярной плоскости, хотя при этом ни один из атомов не переместится, так как все они расположены в этой плоскости. Наконец, возможно вращение  $C_3$  с последующим отражением в молекулярной плоскости (или наоборот), таким образом, существует операция  $S_6$ . Единственная операция

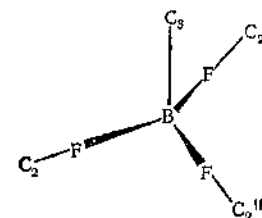


Рис. 4.7. Схема осей операции симметрии вращения для молекулы  $BF_3$

симметрии, которую нельзя осуществить для  $BF_3$ , — это операция инверсии  $i$ . Интересно сравнить симметрию плоской молекулы  $AB_3$ , такой, как  $BF_3$ , с симметрией пирамидальной молекулы  $AB_3$ , например  $NF_3$ . Последняя обладает меньшей симметрией, так как меньшее число операций симметрии выполнимо с ней. Так, для  $NF_3$  все еще возможны операция  $C_3$  и отражение в трех плоскостях, которые определены осью вращения  $C_3$  и каждой из трех  $N-F$ -связей, но повороты вокруг оси второго порядка  $C_2$ , отражение в молекулярной плоскости (которая не может существовать) и операция  $S_6$  — все утрачивают значение.

Примерами молекул, для которых возможна операция инверсии  $i$ , служат  $XeF_4$  (молекула его представляет собой квадрат) и бензол (правильный шестиугольник). В первом случае имеется атом в центре симметрии, т. е. в точке, через которую могут быть отражены все атомы. В случае бензола никакого атома в центре симметрии нет. Следует отметить, что если молекула имеет центр симметрии, она должна состоять из четного числа всех атомов, кроме одного, который может быть в центре. Таким образом,  $BF_3$  с нечетным числом одного вида атомов не может иметь центра симметрии.

Выше было сказано, что для  $BF_3$  возможна операция  $S_6$ , но она состоит из операций  $C_3$  и  $\sigma$  (в плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$ ). Несобственное вращение  $S_n$  можно осуществить для таких молекул, в которых  $C_n$  и соответствующее  $\sigma$  невозможны как самостоятельные операции. Примером может служить молекула этана в его заторможенной конформации. Как видно из рис. 4.8, если повернуть молекулу на  $2\pi/6$  вокруг оси  $C-C$ , операции симметрии не произойдет, поскольку все шесть атомов  $H$  сдвинутся на место, где до

этого их не было, т. е. путем выполнения такой операции молекула не придет в состояние, неопределимое от исходного. Аналогично, если все атомы отразить в плоскости, перпендикулярной оси C—C и пересекающей ее в центре, то атомы водорода также переместятся на те места, где раньше их не было, как это показано на рис. 4.8. Однако, если осуществить поворот на  $2\pi/6$  и затем зеркально отразить или сначала зеркально отразить, а затем повернуть на  $2\pi/6$ , то молекула перейдет в конфигурацию, которая идентична исходной. Важно отметить, что номера, представленные у атомов на рис. 4.8, только помогают наглядности операций и что у этих обозначений нет никакого физического смысла.

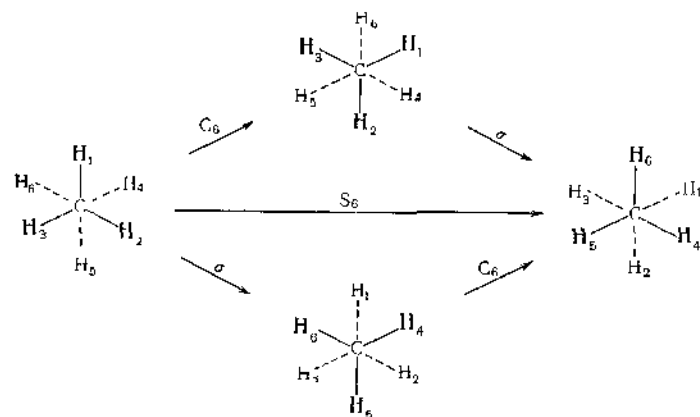


Рис. 4.8. Схема, показывающая, что ни  $C_6$  ни  $\sigma_h$  не являются операциями симметрии для этана (изображенного по оси C—C), в то время как совместное применение обеих операций, представляющее операцию  $S_6$ , является операцией симметрии

Далее, определив и проиллюстрировав операции симметрии, обратимся к другому понятию, а именно к понятию *элементов симметрии*. Элементами симметрии являются оси, плоскости и точки, относительно которых или при помощи которых осуществляют операции симметрии. Следовательно, если можно осуществить операцию  $C_n$ , то молекула обладает *осью симметрии n-го порядка*. Для представления этой оси используем обозначение  $C_n$ . Аналогично оси, вокруг которых выполняются несобственные вращения  $S_n$ , являются  $S_n$ -осями. Возможно, что одна и та же линия одновременно будет осью симметрии разных видов.

Плоскости, используемые для операций отражения ( $\sigma$ ), являются элементом симметрии  $\sigma$ . Чтобы отличить разные виды симметрии, которыми обладает одна и та же молекула, обозначение  $\sigma$

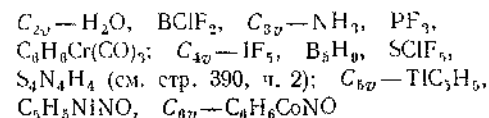
часто снабжают индексами. Если молекула имеет одну ось симметрии высокого порядка (порядок указывают индексом  $n$ ), эту ось рассматривают в качестве вертикальной. Любую плоскость, которая включает вертикальную ось, называют вертикальной плоскостью и обозначают  $\sigma_v$ ; если есть плоскости, перпендикулярные вертикальной оси, их называют горизонтальными плоскостями  $\sigma_h$ . Таким образом, в молекуле  $BF_3$  есть  $\sigma_h$  и три  $\sigma_v$ , а в молекуле  $NF_3$  только три  $\sigma_v$ .

Как уже было отмечено, точку, через которую производят операцию инверсии, называют центром симметрии. Ее обозначают  $i$ .

Теперь можно объяснить основные правила, которыми выражают симметрию молекул, используя соответствующие обозначения. Воспользуемся обозначениями Шенфлиса \*, так как их наиболее часто применяют для молекул спектроскописты, химики и физики. Кристаллографы обычно используют другой набор обозначений \*\*, основанный на несобственном вращении, которое определено иным образом.

1. Сначала рассмотрим молекулы, которые обладают только одним элементом симметрии. Это может быть  $i$ ,  $\sigma$ ,  $C_n$  или одна из  $S_n$  четного порядка. По причинам, выходящим за рамки данного обсуждения, ограничимся лишь замечанием, что  $S_n$  нечетного порядка с необходимостью означает, что имеются определенные другие элементы симметрии, и тогда молекула принадлежит к одному из наиболее тщательно разработанных классов симметрии, которые описаны ниже. Классы симметрии, основанные на наличии простых элементов симметрии, указаны в табл. 4.6.

2. Если молекула обладает не только осями  $C_n$ , но и набором вертикальных плоскостей  $\sigma_v$ , она принадлежит к классу симметрии  $C_{nv}$ . Обычными примерами служат



3. Если молекула обладает осями  $C_n$  и горизонтальными плоскостями  $\sigma_h$ , она принадлежит к классу симметрии  $C_{nh}$ . Примеры относительно редки:  $C_{1h}$  — *транс*- $N_2F_2$ , *транс*- $C_2H_2Cl_2$ ;  $C_{3h}$  —  $B(OH)_3$ , если она плоская. Следует отметить, что комбинация  $C_n$  и  $\sigma_h$  с необходимостью требует, чтобы была в наличии и  $S_n$ . Кроме

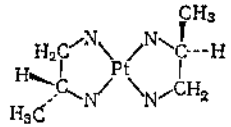
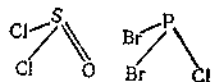
\* Считают, что обозначения обычно символизируют точечные группы. Поскольку в данной книге не будет объяснено значение выражения «точечная группа», будем рассматривать их как символы классов или типов симметрии.

\*\* Для дальнейшей информации см. список литературы, особенно книгу Бранда и Спикмана.



Таблица 4.6

Классы симметрии, основанные на простых элементах симметрии

Класс симметрии	Элемент симметрии	Примеры и примечания
$C_1$	$i$	Этот тип симметрии встречается редко. Реальным примером является 
$C_s$	$\sigma$	Не особенно обычен 
$C_n$	$C_n$	Необычен $C_2$ : $H_2O_2$ (см. рис. 13.2); $N_2H_2$ (см. схему на стр. 172, ч. 2), <i>cis</i> -[Co(en) $_2$ X $_2$ ] $^+$ (см. стр. 152) $C_3$ : $H_3NBF_3$ (исключая случаи точно заостренной конформации, тогда $C_{3v}$ )
$S_n$	$S_n$	Необычен $S_4$ : $S_4N_4F_4$ (см. рис. 21.7)

гого, если  $n$  четное, то появляется также и центр симметрии. Тем не менее  $C_n$  вместе с  $\sigma_h$  образуют определяющий элемент, причем другие элементы симметрии являются логическим следствием наличия двух первых.

4. Если молекула обладает осью  $C_n$  и набором осей  $C_2$ , перпендикулярных  $C_n$ , то она принадлежит к классу симметрии  $D_n$ . К этому типу симметрии могут относиться лишь сложные молекулы, и он встречается довольно редко. Может быть, единственным примером, но имеющим весьма важное значение, служат транс-хелатные октаэдрические комплексы, в которых хелаты сами по себе симметричны, например [Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ , Fe(acac) $_3$ . Эти молекулы относятся к классу  $D_3$ .

5. Если в дополнение к  $C_n$  и  $nC_2$  имеется горизонтальная плоскость  $\sigma_h$ , образуется класс симметрии  $D_{nh}$ . Этот тип симметрии довольно обычен и имеет много примеров:  $D_{2h}$  — все плоские бис-хелатные комплексы с симметричными лигандами, например Pd(acac) $_2$ , [Cis(en) $_2$ ] $^{2+}$  и т. д., и плоские молекулы с транс-конфигурацией, подобные Pt(NH $_3$ ) $_2$ Cl $_2$  (если пренебречь атомами H);  $D_{3h}$  — все плоские молекулы AB $_3$ , например BF $_3$ , и тригональные бипирамидальные молекулы, например PCl $_5$ , PF $_2$ Cl $_3$ ;  $D_{4h}$  — XeF $_4$ , AuCl $_4^-$ , PtCl $_4^{2-}$  и множество других разновидностей плоских AB $_4$ ;

$D_{5h}$  — C $_5$ H $_5^-$ , Ru(C $_5$ H $_5$ ) $_2$  (пентагональная призма);  $D_{6h}$  — C $_6$ H $_6$ . Можно отметить, что симметрия  $D_{nh}$  также с необходимостью включает  $n$  вертикальных плоскостей  $\sigma_v$ , которые содержат оси  $C_2$ , и  $S_n$  коллинеарные  $C_n$ , что является просто необходимым следствием из наличия  $C_n$ ,  $nC_2$  и  $\sigma_h$ .

6. Если в дополнение к  $C_n$ ,  $nC_2$  имеется  $n$  вертикальных плоскостей, которые находятся между осями  $C_2$ , то получается класс симметрии  $D_{nd}$ . Эти вертикальные плоскости называют диэдрическими плоскостями и обозначают  $\sigma_d$ .  $D_{nd}$ -симметрия также довольно

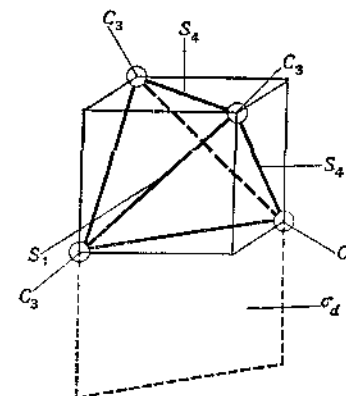


Рис. 4.9 Схема, показывающая некоторые важнейшие элементы симметрии тетраэдра, который имеет симметрию  $T_d$ . Показаны все оси  $C_2$  и  $S_4$  и лишь одна из шести диэдрических плоскостей  $\sigma_d$ .

обычна. Ее примеры  $D_{2d}$  — аллены, тетраэдры, уплощенные или вытянутые вдоль оси  $C_2$ , например SiCl $_4$ ,  $D_{3d}$  — этан,  $D_{4d}$  — Mn $_2$ (CO) $_{10}$ , B $_{10}$ H $_{10}$ ,  $D_{5d}$  — Fe(C $_5$ H $_5$ ) $_2$ .

7. Все линейные молекулы принадлежат к одной из двух специальных групп —  $C_{\infty v}$  или  $D_{\infty h}$ . Несимметричные молекулы, подобные CO, HCl, N $_2$ O, OCS, HCN, SiCCH и т. д., принадлежат к классу  $C_{\infty v}$ , в то время как симметричные, подобные Cl $_2$ , OCO, HgCl $_2$ , XeF $_2$ , HC $\equiv$ CH, OCCCCO и т. д., принадлежат к классу  $D_{\infty h}$ .

8. В заключение рассмотрим три класса чрезвычайно высокосимметричных молекул. Они имеют симметрию правильного тетраэдра  $T_d$ , симметрию  $O_h$ , которой обладает как куб, так и правильный октаэдр, или симметрию  $I_h$ , которой обладают как правильный (пентагональный) додекаэдр, так и правильный икосаэдр. Характеристичными элементами для  $T_d$  являются набор четырех осей  $C_3$ , трех осей  $S_4$  и шести плоскостей  $\sigma_d$ . Рис. 4.9 иллюстрирует это. Характеристичными элементами симметрии  $O_h$  являются набор четырех осей  $C_3$ , трех осей  $C_4$ , трех плоскостей  $\sigma_h$ , каждая из которых содержит две оси  $C_2$ , и шести плоскостей  $\sigma_d$ , каждая из которых

содержит одну из осей  $C_4$  и делит пополам два угла между двумя другими осями  $C_4$ . Эти элементы показаны на рис. 4.10. Из комбинации этих элементов появляются также элементы  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $C_2$  и  $i$ . Следует отметить одно важное различие между  $T_d$  и  $O_h$ , которое заключается в том, что  $O_h$  имеет центр симметрии. Класс симметрии  $I$  возникает в том случае, когда существует шесть осей  $C_6$  наряду с другими элементами симметрии. В настоящее время он представлен среди реальных молекул только икосаэдрами, найденными

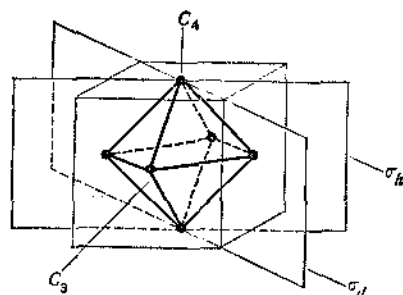


Рис. 4.10. Схема, показывающая по одному из четырех важнейших элементов симметрии в классе симметрии  $O_h$  для куба и октаэдра.

для разных форм элементарного бора, и в  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $B_{12}Cl_{12}^{2-}$  и т. д. (см. для схемы стр. 110, ч. 2).

Молекулярная симметрия здесь будет описываться при помощи обозначений Шенфлиса только тогда, когда этим будет достигаться некоторое явное преимущество в точности или ясности. Это будет справедливо почти исключительно в связи с приложением теории кристаллического поля, теории поля лигандов и МО к комплексам переходных металлов. Тем не менее будет часто указываться класс симметрии молекулы, чтобы изучающий мог использовать их в качестве образца в установлении обозначений в соответствии с изложенными выше основами.

Чаще всего будут использоваться некоторые термины, описывающие определенные аспекты симметрии. Будет говориться, что молекула с осью  $C_3$  имеет тригональную симметрию. Аналогично будут использованы термины «тетрагональный», «пентагональный» и «гексагональный» при наличии осей  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  соответственно. Выражения «тетраэдрический» и «октаэдрический» обычно используют химики для того, чтобы указать симметрию или приблизительную симметрию существенной структуры связей в молекуле, даже если молекула не имеет действительной  $T_d$ - или  $O_h$ -симметрии. Так,  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  называют «октаэдрическим» комплексом. Термин *центросимметричный* используют, чтобы обозначить, что имеется центр инверсии или центр симметрии.

## Литература

- Allred A. L., J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 215 (1961).  
 Электроотрицательность.  
 Allred A. L., Hensley A. L., J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 43 (1961).  
 Allred A. L., Rochow E. G., J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 261, 269 (1958).  
 Brand J. C. D., Speakman J. C., Molecular Structure, Arnold, London, 1900.  
 Превосходное изложение последовательности определения молекулярной структуры, включая молекулярную и кристаллографическую симметрию.  
 Cotton F. A., Chemical Application of Group Theory, Wiley-Interscience, New York, 1963.  
 Введение в молекулярную симметрию для химиков.  
 Cotterell J. T. L., The Strengths of Chemical Bonds, 2nd ed., Butterworths, London, 1958.  
 Методы определения энергий связи с детальной информацией и численными примерами.  
 Gaydon A. G., Bond Dissociation Energies, Chapman and Hall, London, 1961.  
 Джаффе Х. Х., Орлин М., Симметрия в химии, «Мир», 1967.  
 Введение в молекулярную симметрию и теорию групп для химиков.  
 Pritchard H. O., Skinner H. A., Chem. Rev., **55**, 745 (1955).  
 Обзор по электроотрицательности.  
 Schonland D. S., Molecular Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Uses in Chemistry, Van Nostrand, London, 1965.  
 Swarc M., Chem. Rev., **47**, 55 (1950).  
 Определение энергии диссоциации связей пиролизическими методами.  
 Tables of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions, British Publication № 11, № 18, Supplement 1956—1959, Chem. Soc. London.  
 Обширный материал по структурной информации.  
 Wheatley P. J., The Determination of Molecular Structure, Clarendon Press, Oxford, 1960.  
 Хорошее введение в методы определения структуры, такие, как дифракция рентгеновских лучей, молекулярная спектроскопия и методы ядерного резонанса.

1. Flygare H., Science, **140**, 1179 (1964).

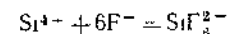
## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 5.1. Вводные замечания

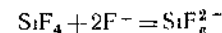
Несмотря на то что координационные соединения особенно важны в химии переходных элементов, они играют значительную роль в химии всех элементов, имеющих электроположительный характер, т. е. элементов, которые образуют ионы или соединения, в которых они электрофильны и, следовательно, способны связывать донорные молекулы. В действительности чисто *формально* все или почти все химические соединения можно рассматривать как координационные соединения.

Чтобы проиллюстрировать это, дадим сначала весьма общее определение комплекса, или координационного соединения: комплекс образуется, если центральный атом или ион  $M$  объединяется с одним или несколькими лигандами  $L, L'$  и т. д. с образованием частицы типа  $ML_nL'_m$ . Атом или ион  $M$ , лиганды и образующийся комплекс — все могут нести электрический заряд. Это определение настолько общо, что метан можно рассматривать как координационное соединение, образованное из  $C^{4+}$  и  $4H^-$ . Естественно, не следует рассматривать метан как координационное соединение, потому что нет никакой практической пользы или теоретического обоснования, чтобы исходить из комбинирования ионов, которые сами по себе неустойчивы, и из реакции, которая в действительности не может протекать при обычных химических условиях. Из этого примера можно сделать некоторые практические ограничения, которые необходимо добавить в приведенное выше определение: 1) центральный атом и ион должны быть способны существовать в обычных химических условиях и 2) реакция, заключающаяся в образовании комплекса из центрального атома или иона и лигандов, действительно может протекать в обычных химических условиях. На основании сказанного исключим из рассмотрения  $CH_4$ ,  $PF_5$ ,  $ClO_4^-$  и многие другие молекулы или многоатомные ионы, между тем как такие разновидности, как  $AlF_6^{3-}$ ,  $CoCl_4^{2-}$ ,  $TiCl_4$ ,  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ , останутся в рамках определения.

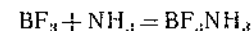
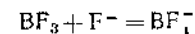
Однако определение все еще не совершенное, хотя оно уже стало громоздким. Обычно  $SiF_6^{2-}$  называют комплексом, и все же реакция



грубо нарушает оба приведенных выше ограничения. Тем не менее реакция



происходит фактически, и поэтому  $SiF_6^{2-}$  укладывается в рамки определения, если допустить далее, что комплекс может быть образован путем присоединения лигандов к *молекуле*, в которой центральный атом *еще* не достиг своего максимального координационного числа. Другими примерами такого рода являются



Во втором уравнении получающийся комплекс может быть также назван *аддуктом* — термин, который совсем недавно стали применять для комплексов, образованных при соединении двух нейтральных молекул, одна из которых донор (нуклеофил), а другая акцептор (электрофил), с образованием нейтрального комплекса.

Приведенным кратким обсуждением авторы хотели показать, что термины *координационное соединение* или *комплекс* довольно гибки, причем содержание их развивается и изменяется с развитием всей неорганической химии. Чтобы разумно выразить содержание этих терминов, следует отбросить попытки сформулировать совершенное определение и перейти к описанию поведения и свойств некоторых соединений, типичных для тех, которые обычно рассматривают как комплексы.

В данной главе большинство примеров будет относиться к ионам переходных металлов из соображений, которые будут ясны по мере того, как будет идти обсуждение. Поэтому изучающие эту книгу могут отложить рассмотрение данной главы, пока не дойдут до химии переходных элементов. И несмотря на то что комплексы значительно более важны и многочисленны для переходных металлов, не следует забывать, что они имеют значение в химии всех электроположительных элементов. В самом деле, изучение большинства химических свойств таких элементов, как кадмий и ртуть, в водных растворах относится к химии комплексов, и даже для таких электроположительных элементов, как щелочные металлы или лантаниды, образование комплексных соединений или ионов очень важно.

## 5.2. Раннее развитие координационной химии

В самый ранний период развития химической науки были получены вещества, в отношении которых казалось, что они состоят из стехиометрических смесей двух или большего числа соединений, каждое из которых способно к независимому существованию. Некоторые из этих веществ были так называемыми двойными солями, хорошо известными примерами которых являются  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  и многие другие. Другой общий класс таких веществ включал молекулярные соединения или соединения присоединения, в которых соль металла сочеталась с одной или несколькими нейтральными молекулами, а не с другой солью. Из них среди наиболее рано изученных и лучше всего известных оказались соли, содержащие аммиак, которые стали называть *амминами*. Так, около 140 лет назад было найдено, что добавление водного раствора  $\text{NH}_3$  к зеленому раствору  $\text{NiCl}_2$  вызывает немедленное изменение окраски в фиолетовую и что из этого раствора можно получить фиолетовые кристаллы состава  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ . Аналогичным образом  $\text{Cu}^{II}$  давала  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Однако специфическое значение имели аммины  $\text{Co}^{III}$ ,  $\text{Pt}^{IV}$  и  $\text{Pt}^{II}$ . В то время как аммины большинства ионов металлов, например  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Cu}^{II}$ , были немногочисленны и очень неустойчивы к действию кислот и оснований, аммины  $\text{Co}^{III}$ ,  $\text{Pt}^{IV}$  и  $\text{Pt}^{II}$  (а также аммины  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Pd}^{II}$  и некоторых других ионов металлов) оказались многочисленными, перемешанными по составу и обладающими значительной устойчивостью. Поэтому исследование, направленное на установление природы «соединения присоединения», сконцентрировалось вокруг соединений  $\text{Co}^{III}$ ,  $\text{Pt}^{IV}$ ,  $\text{Pt}^{II}$  и к концу XIX в. стало доминирующим у датского химика Йёргенсона и швейцарца Альфреда Вернера. Эти ученые, так же как и другие, синтезировали сотни координационных соединений, главным образом аминов кобальта и платины, и исследовали их превращения, существование изомеров, степень ионизации. На базе этих результатов Вернер создал *координационную теорию*, за которую получил Нобелевскую премию по химии. В последующих разделах будут приведены некоторые заслуживающие внимания данные и выводы Вернера из них.

Экспериментальные данные показывают, что можно изолировать пять типов аминов  $\text{Pt}^{IV}$ ; их электропроводность имеет приведенные в табл. 5.1 значения. Эти значения электропроводности при сравнении их с значениями для более простых электролитов указывают число ионов, образующихся при электролитической диссоциации. Для удобства в таблице приведены эти числа.

Кроме того, известно, что при добавлении  $\text{Ag}^+$ -ионов к растворам соединений, указанных в таблице, никакого образования осад-

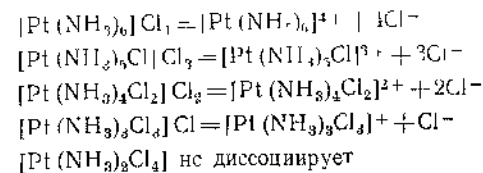
Таблица 5.1

Некоторые аммины  $\text{Pt}^{IV}$  и их ионизация

	$\lambda$ , см <sup>-1</sup>	Число ионов	Число ионов $\text{Cl}^-$
1) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523	5	4
2) $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	4	3
3) $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	299	3	2
4) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	2	1
5) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	0

ка с соединением 5 не происходит, а у всех остальных немедленно осаждаются хлорид-ионы, число которых на молекулу аммина приведено в последней колонке таблицы. Это означает, что в соединении 1 весь хлор находится в растворе в виде хлор-ионов, который немедленно осаждается в виде  $\text{AgCl}$ , в то время как в соединениях 2, 3 и 4 в растворе присутствуют соответственно только 3, 2 и 1 атом хлора в виде  $\text{Cl}^-$ -ионов.

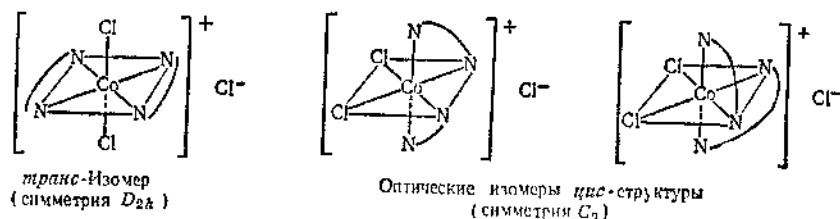
Вернер предложил следующее объяснение этим фактам. Он предположил, что для  $\text{Pt}^{IV}$  в дополнение к электровалентности  $4^+$ , определяющей общее число отрицательных зарядов, которые могут быть приняты от имеющихся анионов, существует также другая характеристика иона  $\text{Pt}^{IV}$ , называемая его *координационным числом* и определяющая общее число ионов или молекул, которые могут быть непосредственно ассоциированы катионом. Следует предположить, что для  $\text{Pt}^{IV}$  это координационное число равно 6. Поэтому пять соединений, указанных в табл. 5.1, можно представить следующим образом:



Координированные группы записаны в квадратных скобках. Оказывается, этот простой постулат (что  $\text{Pt}^{IV}$  всегда имеет шесть групп в *координационной сфере*) хорошо объясняет электропроводность и число хлорид-ионов во всех соединениях. Эти определения были сделаны в предположении, что могут существовать и два дополнительных члена ряда — анионы  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^-$  и  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  — и, действительно, теперь они уже известны. Найдено (на основании измерений электропроводности), что соответствующие калиевые соли являются 1:1- и 2:1-электролитами. На основании аналогичных

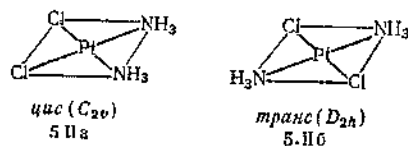
данных было показано, что  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  также обладают координационным числом 6, а  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pd}^{\text{II}}$  имеют координационное число 4.

После того как были установлены координационные числа, естественно возник вопрос, который касался геометрического расположения координационных групп вокруг атома. Вернер, исходя из числа изомеров и оптической активности, сумел постулировать правильное расположение, особенно для соединений  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Так, существуют два известных изомера  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , один из которых бледно-лилового цвета, другой зеленый. Существует также два известных изомера аналогичного комплекса, в которых две молекулы этилендиамина  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (en) замещают четыре молекулы  $\text{NH}_3$ , т. е.  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , и один из них можно разделить на оптические изомеры. Эти и многие другие факты позволили Вернеру предположить, что геометрическое расположение координированных групп при координационном числе 6 представляет собой октаэдр. Исходя из этого, изомеры  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  можно представить формулами 5.1



5.1

Аналогично на основании того, что  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  существует в двух изомерных формах, Вернер предположил, что четырехкоординационная сфера  $\text{Pt}^{\text{II}}$  должна быть квадратом. Два упомянутых изомера поэтому можно описать как *цис*- (5.11а)- и *транс*- (5.11б)-изомеры



После того как были приняты взгляды Вернера на координационные числа и геометрическое расположение в координационной сфере, осталось еще решить вопрос о природе связей, которые удерживают лиганды у ионов металлов. Но этот вопрос даже и в настоящее время нельзя решить определенным образом. Вернер просто приписал его «вторичным валентностям» металла. С появлением электрон-

ных теорий Льюиса, Лангмюра и Сиджвика, придающих важное значение электронным парам в связывании атомов между собой, развилось представление, что лигандами являются обязательно ионы или молекулы, которые содержат неподеленную пару электронов, как, например, в  $[\text{Cl}:\text{Cl}]^-$  или  $\text{H}_3\text{N}^+$ , которая может быть использована для образования дативных (донорных) связей, называемых также координационными связями с ионами металлов.

Теперь рассмотрим подробнее разные аспекты поведения координационных соединений, которые имеют отношение к этому краткому введению, но с совершенно современной точки зрения.

### 5.3. Координационные числа и симметрия

Как уже было отмечено в общих чертах в предыдущем разделе, предположение о том, что определенные ионы металлов имеют характерные для них координационные числа и их координационные многогранники обладают определенной формой или симметрией, было высказано Вернером и теми из его современников, которые следовали его теории. Эта гипотеза послужила чрезвычайно плодотворной базой для интерпретации значительного числа фактов, непонятных с какой-либо другой точки зрения. Как будет видно из дальнейшего, предположение о том, что координационные сферы  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  постоянно октаэдрические, а координационные сферы  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pd}^{\text{II}}$  постоянно квадратные, подтверждается множеством экспериментальных данных. В этом разделе будет рассмотрено понятие координационных чисел и формы координационных сфер более общим и понятным способом. Будут обсуждены координационные числа от 2 до 9, причем для каждой геометрической структуры известные и описанные в литературе случаи. Отметим также, что еще более высокие координационные числа встречаются редко. В заключение скажем, что в настоящее время имеется огромное число прямых доказательств, полученных при помощи изучения дифракции рентгеновских лучей, и косвенных доказательств, основанных на изучении дипольных моментов, магнитных свойств и электронных спектров, в отношении координационных чисел и геометрического расположения лигандов, так что эти идеи уже не гипотезы, а хорошо установленные факты.

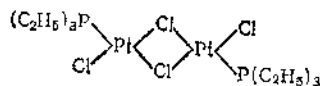
Важно также понять, что данный ион металла не обязательно проявляет *единственное* характерное координационное число и образует координационную сферу одной геометрической формы. Для некоторых металлов, например для  $\text{Co}^{\text{II}}$ , не существует какого-либо комплекса, в котором координационная сфера имела бы геометрию, отличную от октаэдра. Естественно, что ион  $\text{Co}^{\text{II}}$  можно принудительно ввести в иное окружение, например в тетраэдрическое

окружение в определенных твердых соединениях с растянутой жесткой структурой, но вряд ли кто станет оспаривать, что шесть октаэдрически расположенных атомов-лигандов образуют *характерную* координационную оболочку  $\text{Co}^{III}$ . Однако, если обратиться к  $\text{Ni}^{II}$ , можно наблюдать противоположную ситуацию. Существует много твердо установленных комплексов  $\text{Ni}^{II}$  в каждом из следующих классов: октаэдрические шестикордационные; плоские четырехкордационные и тетраэдрические четырехкордационные. Цинк(II) и кобальт(II) также могут принять все три типа этих координационных оболочек, и многие другие ионы принимают по меньшей мере две разные координационные оболочки в зависимости от условий, типа лигандов и т. д. Так,  $\text{Al}^{3+}$  имеет тетраэдрическую координацию в  $\text{AlCl}_4^-$ , но октаэдрическую в  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

**Координационное число 2.** Координационное число 2 не особенно обычно. Оно встречается в некоторых комплексах  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Au}^I$ ,  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Hg}^{II}$ . Такие комплексы имеют линейное расположение иона металла и двух атомов-лигандов, типичными из них являются  $[\text{ClCuCl}]^-$ ,  $[\text{H}_3\text{NAgNH}_3]^+$ ,  $[\text{ClAuCl}]^-$  и  $[\text{NCHgCN}]$ . Кроме того, можно сказать, что атомы металла в линейных катионах, таких, как  $[\text{UO}_2]^{2+}$ ,  $[\text{UO}_2]^+$ ,  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  и  $[\text{PuO}_2]^{2+}$ , также имеют координационное число 2, но эти оксо-катионы довольно сильно взаимодействуют с дополнительными лигандами, и их истинные координационные числа значительно выше. Тем не менее справедливо, что они имеют особенно сильное сродство к двум атомам кислорода.

**Координационное число 3.** Кроме небольшого числа соединений легких элементов, катионный характер центрального атома в которых слаб (например, у галогенидов бора), это координационное число наблюдается очень редко. Так, большинство галогенидов трехвалентных металлов кристаллизуются в кристаллических решетках, содержащих ионы металлов в октаэдрических пустотах, хотя  $\text{FeCl}_3$ , которое относительно летуче для галогенидов переходных металлов, испаряется с образованием молекул  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (каждая состоит из тетраэдров  $\text{FeCl}_4$ , соединенных по ребру) и  $\text{AuCl}_3$  — димер, состоящий из двух плоских единиц  $\text{AuCl}_2$ , также соединенных по ребру. Многие комплексы типа  $\text{M}^I\text{M}^{II}\text{X}_3$ , например  $\text{CsCuCl}_3$ , содержат не отдельные анионы  $\text{M}^{II}\text{X}_3^-$ , но бесконечные цепи —  $(\text{MX}_2) - \text{X} - (\text{MX}_2) - \text{X} -$ , в которых каждый ион  $\text{M}^{II}$  окружен четырьмя атомами X.

Другие стехиометрические  $\text{LMX}_2$ , подобные  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PPtCl}_2$  (5 III), являются димерами с мостиковыми атомами X



5 III

Естественно, что комплексы в растворах, которые можно для простоты записать в виде  $\text{ML}_3$ , уже определенно более координированы, например  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_3$  или  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_3$ .

Было постулировано, что в некоторых координационных соединениях, образованных тридентатными лигандами с особыми пространственными затруднениями, существует трехкоординированный ион металла, но рентгенографическое изучение показало, что они полимерны [1].

Достоверным примером тройной координации является ион  $\text{HgI}_3^-$ , который обнаружен в  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+[\text{HgI}_3]^-$  и представляет собой приблизительно равносторонний треугольник с атомами I в углах и атомом Hg в центре [2].

**Координационное число 4; тетраэдрическая конфигурация.** Определенно установлено, что существует много комплексов этой геометрической формы, хотя она не столь обычна, как октаэдрическая, для комплексов, образованных переходными элементами. Она довольно часто наблюдается для комплексов непереходных ионов, стабильность которых можно объяснить частично ковалентностью связей, достигаемой использованием гибридных  $sp^3$ -орбиталей металла, и частично тем, что тетраэдрическая конфигурация из соображений электростатики наиболее стабильна при четырехкоординировании. Поэтому существуют такие тетраэдрические комплексы, как  $\text{BeF}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BCl}_4^-$ ,  $\text{BBr}_4^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{ZnBr}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  и  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ , так же как и многие аддукты состава  $\text{BX}_3\text{L}$  и комплексы Be и B с бидентатными лигандами (см. стр. 68 и 79, ч. 2).

Среди ионов переходных металлов (т. е. среди ионов с d-вакантными оболочками) тетраэдрические комплексы обычно устойчивы лишь при определенных условиях. Замечными исключениями из этого являются ионы  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CoBr}_4^{2-}$ ,  $\text{CoI}_4^{2-}$ ,  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  и небольшое число других разновидностей  $\text{Co}\lambda_4^{2-}$  и  $[\text{CoX}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Все эти комплексы образуются в водных растворах, несмотря на то что молекулы воды такое множество, которое могло бы способствовать повышению координационного числа до 6. Факторы, определяющие устойчивость тетраэдрической конфигурации по сравнению с плоской и октаэдрической, которая могла бы быть получена присоединением двух молекул растворителя, не вполне понятны.

Можно показать, что другие ионы переходных металлов образуют тетраэдрические комплексы при особых условиях, например в кристаллической форме, где тетраэдрические анионы объединяются с большими катионами, или в растворах с низкой координирующей силой. Так, можно получить тетраэдрические комплексы анионов  $[\text{VX}_4]^-$ ,  $[\text{MnX}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NiX}_4]^{2-}$  и  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  (где X = Cl, Br или I) с такими катионами, как  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{P}]^+$  и т. д. Ни один из них не существует в растворителях, склонных к координации, таких, как вода или спирты, но

многие сохраняют свою структуру в растворителях, подобных нитробензолу, ацетону или хлористому метилу.

Большинство известных тетраэдрических комплексов являются анионными  $[M^{II}X_4]^{2-}$  или  $[M^{II}LX_3]^-$  (где L — нейтральный лиганд) или нейтральными  $[ML_2X_2]$ . Среди последних существуют, например, нейтральные комплексы  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$  и  $Ni^{II}$ , в которых L — окись фосфина или окись арсина. Существует очень небольшое число известных катионных тетраэдрических комплексов, подобных  $[ML_4]^{2+}$  или  $[ML_3X]^+$ , так же как и очень небольшое число нейтральных комплексов (например, для  $Co^{II}$  см. разд. 29 Е.3). Для некоторых катионов, таких, как  $Cr^{III}$  и  $Co^{III}$ , никогда не было обнаружено тетраэдрической координации в простых комплексах.

**Координационное число 4. Плоская координация.** Эта форма координации особенно характерна для некоторых элементов и необычна для других. Ее часто обнаруживают для  $Rh^I$ ,  $Ir^I$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Pd^{II}$  и  $Au^{III}$ , а для  $Ni^{II}$  и  $Cu^{II}$  она наиболее обычна и важна. Для большинства других ионов такая координация встречается редко или не наблюдается никогда.

Обширные исследования, начавшиеся в конце XIX в., по изучению комплексов  $Pt^{II}$  и в меньшем объеме  $Pd^{II}$ , привели к получению огромного числа комплексов, иллюстрирующих, по существу, все возможные типы и их изомеры. Последние будут рассмотрены на стр. 170. Что касается зарядов, то известны все пять типов, которые можно записать следующим образом:

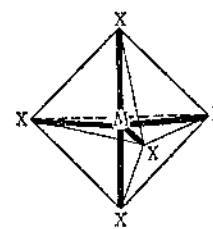
2+ катион	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
1+ катион	$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$
Нейтральный	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
1- анион	$[Pt(py)Cl_3]^-$
2- анион	$[PtCl_4]^{2-}$

Известны также катионные, анионные и нейтральные хелатные комплексы как для  $Ni^{II}$ , так и для  $Cu^{II}$ , хотя и не всех пяти упомянутых выше типов.

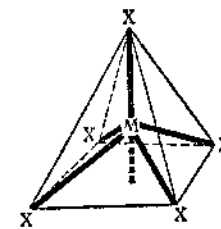
**Координационное число 5.** Хотя и много чаще, чем координационное число 3, этот тип координации встречается относительно редко, и в разных примерах (когда из соображений стехиометрии можно предположить его наличие) истинное координационное число оказывается иным, причем оно бывает либо больше, либо меньше. Так, в кристаллической решетке  $Cs_2CoCl_5$  имеются тетраэдрические ионы  $CoCl_4^{2-}$  и отдельные ионы  $Cl^-$ , в то время как кристаллические соединения  $NbCl_5$ ,  $NbBr_5$ ,  $TaCl_5$  и  $MoCl_5$  — все содержат димерные молекулы  $M_2X_{10}$ , состоящие из двух октаэдрических групп  $MX_6$ , соединенных по ребру.

Известны две совершенно правильные формы координации пятого порядка. В одной из них (5.IV) лиганды находятся в вершинах

тригональной бипирамиды (ТБП), в другой (5.V) они лежат в вершинах квадратной пирамиды (КП).

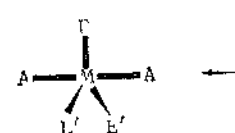


5.IV

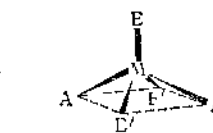


5.V

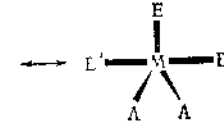
Однако во многих реальных случаях расположение лигандов не точно совпадает с одним из этих вариантов. Так, в  $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$  расположение лигандов является промежуточным, хотя в некоторой степени оно ближе к КП, чем к ТБП [3]. Другой важной особенностью пятикоординационных систем является *относительная легкость* пятикоординационных систем является *относительная легкость*



ТБП  $\angle AMA = 180^\circ$   
 $\angle LML' = 120^\circ$



КП  $120^\circ \leq \angle AMA = \angle L'ME' \leq 180^\circ$



Другая ТБП  $\angle AMA = 120^\circ$   
 $\angle E'ME' = 180^\circ$

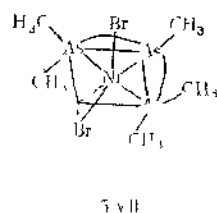
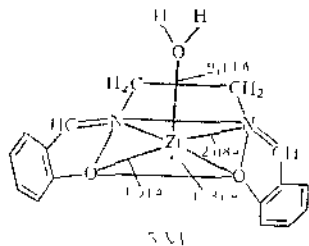
Рис. 5.1. Взаимный переход тригональной бипирамиды (ТБП) и квадратной пирамиды (КП) представляет так, чтобы показать, как могут меняться местами аксиальные (A) и экваториальные (E) положения.

Из рисунка видно, что при этом сдвиге аксиальных и экваториальных лигандов происходит взаимный переход ТБП и КП, так как они обмениваются местами с E и E'.

кость, с которой могут осуществляться взаимные переходы ТБП и КП. Как показано на рис. 5.1, требуется небольшая деформация углов связей (это все, что необходимо для перехода), и можно ожидать, что такие процессы имеют относительно низкую энергию. Поэтому, например, даже если конфигурация ТБП значительно более устойчива для данного соединения, конфигурация КП не может быть значительно менее устойчивой. Из этого вытекает важное следствие, что одна из них может обеспечить путь, по которому два типа лигандов в одной (более устойчивой) конфигурации могут обмениваться местами [4а,б]. Так (см. рис. 5.1), может наблюдаться «переползание» аксиального (A) и экваториального (E) лигандов в ТБП. Изучение ядерного резонанса показало, что такое перемещение действительно осуществляется в  $Ge(CO)_5$  [5] и в  $PF_5$  и их многочисленных производных [4б]. Аналогичные необычные явления, включая взаимные переходы различных координационных много-

гранников, также могут существовать и вызывать интерес в случае других координационных чисел [5a]. Однако они до сих пор менее изучены, чем в случае ТБП — КП-перехода.

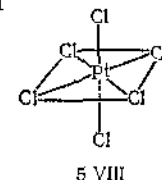
Ниже будет приведено еще несколько примеров пятикоординационных комплексов. Упомянутые ранее димерные пентагалогениды испаряются в пентакоординационные мономерные, которые, по-видимому, имеют структуру тригональной бипирамиды. Карбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и изоэлектронные ионы, подобные  $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$  и  $[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{NR})_5]^+$ , также имеют координацию тригональной бипирамиды [6], и такой же конфигурацией обладают замещенные карбонилы железа, такие, как  $\text{R}_3\text{PFe}(\text{CO})_3$  и  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Затем известен ряд пятикоординационных производных Ni, Co, Pd и некоторых других металлов в правой части блока переходных металлов периодической системы, комплексы которых, как полагают, имеют конфигурацию квадратной пирамиды, хотя до сих пор по этому поводу были предложены лишь малоубедительные доказательства. В качестве примеров таких соединений могут служить  $\text{NiB}_2\text{I}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}_2$ ,  $\text{CoI}_2 \cdot \text{triars}$  и  $\text{NiI}_2 \cdot \text{triars}$  [triars — тридентатный лиганд типа  $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{R})(\text{CH}_2)_2\text{AsR}_2$ ] и  $[\text{Pd}(\text{diars})_2\text{Cl}][\text{ClO}_4]$ . Недавно рентгенографическим изучением было показано, что конфигурация квадратной пирамиды осуществляется в моногидрате бис(салицилальдегидэтилендиимин)цинка (5.VI) и в комплексе  $\text{Ni}^{II}$  с триарсином (5.VII), указанным выше, для которого  $\text{R}=\text{CH}_3$ . Отняв бромид-ион находится заметно ( $\sim 20^\circ$ ) вне плоскости основания, вероятно вследствие пространственного давления двух метильных групп



Получены пятикоординационные комплексы [7a] с определенными полидентатными арсинами, что, вероятно, связано с особенностями пространственного строения их как лигандов. Известен целый ряд комплексов других переходных металлов, для которых установлено или допустимо наличие пятикоординации, так же как в определенных соединениях  $\text{As}^{III}$  и  $\text{Sb}^{III}$  (см. стр. 348, ч. 2), хотя в последних шестое координационное положение «занято» несвязывающими электронами (см. гл. 15); эти примеры приведены в стереохимических схемах по всему тексту.

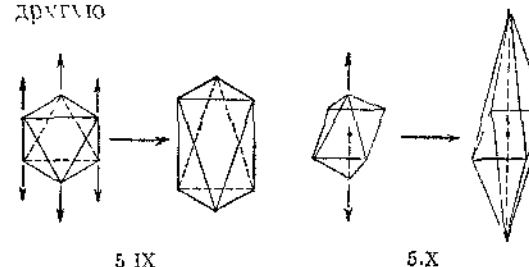
**Координационное число 6.** Тип координации с координационным числом шесть наиболее обычный и встречающийся главным образом в одном геометрическом расположении — октаэдре, хотя часто наблюдаются значительные искажения этой формы. Некоторые причины, вызывающие такие искажения, будут обсуждены в разд. 26.6.

Октаэдр — фигура очень высокой симметрии. Важно отметить, что хотя октаэдрические комплексы часто представляют так, как показано формулой 5.VIII



где два атома хлора отличаются от других четырех, на самом деле в неискаженном октаэдре (см. разд. 4.6), который имеет симметрию  $O_h$ , все шесть атомов хлора совершенно эквивалентны.

Для комплексов, которые условно будем называть октаэдрическими, известны две формы отклонений. Первая представляет собой *тригональное искажение*, при котором октаэдр вытянут или сжат по одной из осей третьего порядка. Октаэдр с тригональным искажением, естественно, представляет собой тригональную антипризму (5.IX), принадлежащую к классу симметрии  $D_{3d}$ . Второй важной формой искажений является *тетрагональное искажение*, при котором октаэдр удлинен или укорочен вдоль оси четвертого порядка (5.X), вследствие чего его симметрия понижается до  $D_{4h}$ . Очевидно, предельно тетрагонально искаженный октаэдрический комплекс (при удлинении) полностью теряет два *транс*-лиганда и становится четырехкоординированным квадратным комплексом. Нет никакого определенного ответа на вопрос, насколько длиннее должны стать две аксиальные связи металл — лиганд по сравнению с четырьмя другими, чтобы считать эти два лиганда утерянными. Поэтому можно принять ту точку зрения, в соответствии с которой октаэдрическая и плоская квадратная формы координации переходят одна в другую.



5.IX

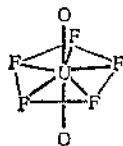
5.X



Другой, почти правильный многогранник — *тригональная призма* — изредка встречается, например в  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и рениевых комплексах с жестким бидентатным лигандом *цис*-1,2-дифенилэтен-1,2-дитиолатом [76].

**Координационные числа больше 6.** Известно, что координационные числа 7, 8 и 9 за немногими исключениями встречаются у соединений второго и третьего рядов переходных элементов, лантанидов и актинидов. Это отчасти объясняется большими размерами ионов этих элементов, а также доступностью их орбиталей. Координационное число 8 наблюдается наиболее часто и действительно является довольно обычным координационным числом для наиболее тяжелых элементов.

**Координационное число 7.** Для этого координационного числа известны три геометрические конфигурации. Наиболее правильная представляет собой пентагональную бипирамиду (симметрия  $D_{5h}$ ), которая найдена в  $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{3-}$ , как показано формулой (5.XI), и в ионах  $[\text{UF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$  и  $[\text{HfF}_7]^{3-}$ . Вторая конфигурация, которую можно рассматривать как результат введения седьмого атома в центр одной из граней октаэдра (причем получается симметрия  $C_{2v}$ ), искажена главным образом за счет растягивания в сторону трех атомов, определяющих эту грань, была найдена в одной модификации оксидов лантанидов  $\text{M}_2\text{O}_3$  и в  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ . Третья конфигурация, которая встречается в ионах  $[\text{NbF}_7]^{2-}$  и  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ , образована расположением седьмого атома над центром одной из прямоугольных плоскостей тригональной призмы так, как показано формулой (5.XII)



5.XI



5.XII

**Координационное число 8.** Наиболее симметричной конфигурацией является куб (который имеет симметрию  $O_h$ ), и этот вид расположения лигандов известен только для небольшого числа твердых соединений, в которых анионы образуют непрерывные цепи, как в структуре  $\text{CsCl}$ . Такая конфигурация неизвестна для каких-либо отдельных  $\text{MX}_8$ -групп. Это происходит, вероятно, потому, что имеется несколько путей искажения куба, при которых уменьшается отталкивание между атомами, но сохраняется хорошее взаимодействие  $\text{M—X}$  [8].

Два основных вида искажения куба показаны на рис. 5.2. Первый из них: поворот одной из квадратных плоскостей на  $45^\circ$  по

отношению к противоположной явно уменьшает отталкивание между несвязанными атомами, в то время как расстояния  $\text{M—X}$  остаются неизменными. Образующийся многогранник представляет собой квадратную антипризму (симметрия  $D_{4d}$ ). Она имеет два квадратных основания и восемь равнобедренных треугольников в качестве боковых граней. Результат второго искажения можно лучше понять, если учесть, что куб образован двумя взаимно проникающими тетраэдрами. Необходимое искажение получается, если вершины одного из этих тетраэдров переместить так, чтобы уменьшить

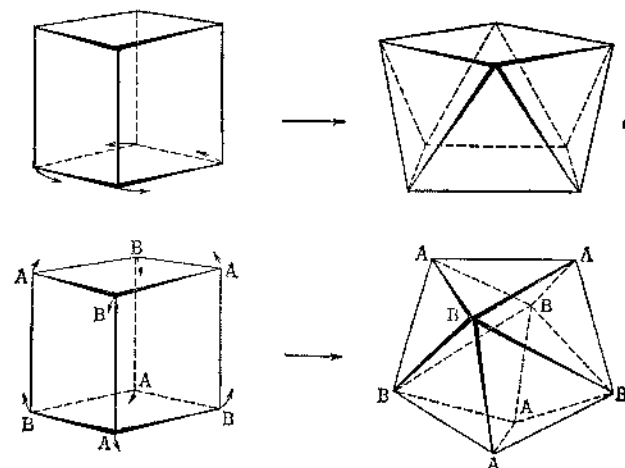


Рис. 5.2 Два наиболее важных пути искажения куба: а — с образованием квадратной антипризмы, б — с образованием додекаэдра

два вертикальных угла, т. е. удлинить тетраэдр, а вершины другого тетраэдра переместить так, чтобы получить укороченный тетраэдр. Тетраэдры, полученные одним из этих способов, называют бисфеноидами (симметрия  $D_{2d}$ ), и многогранник, получающийся из восьми вершин, образованных двумя взаимно проникающими бисфеноидами, иногда называют бисбисфеноидом (также с симметрией  $D_{2d}$ ). Более обычное (и более изящное) его название — додекаэдр. Как показано на рис. 5.2, не все восемь вершин этого додекаэдра эквивалентны, они подразделяются на два бисфеноидальных набора, причем вершины, относящиеся к одному из наборов, являются эквивалентными.

Тщательный анализ энергетики взаимодействий  $\text{M—X}$  и  $\text{X—X}$  позволяет предположить, что вообще может существовать небольшое различие между энергиями квадратной антипризмы и додекаэдра, если только не имеют значения другие факторы, например наличие хелатных колец, энергии частично заполненных внутренних

оболочек, исключительно благоприятной возможности для гибридизации орбиталей или пр. В действительности обе конфигурации встречаются довольно часто.

Конфигурация квадратной антипризмы найдена в ионе  $[\text{ReF}_8]^{2-}$  [9], в ионе  $[\text{TaF}_8]^{2-}$ , в ацетилацетонате циркония(IV) [10], вокруг  $\text{Ce}^{IV}$  в  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$  и вокруг  $\text{Th}^{IV}$  в  $\text{ThI}_4$  [11]. Примеры додекаэдрической конфигурации найдены в  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  (вследствие участия атомов F), в  $[\text{TiCl}_4(\text{diars})_2]$  и некоторых аналогичных соединениях Ti и Zr, а также в  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ . Ион  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  также имеет додекаэдрическую симметрию в кристаллической калиевой соли, но существуют противоречивые мнения о его структуре в растворе. По-видимому, возможно изменение симметрии квадратной антипризмы в растворе. Еще некоторые примеры этих двух форм восьмикоординации будут даны в гл. 30.

Восьмикоординация, близкая к формам, показанным на рис. 5.2, найдена в двух соединениях, которые содержат бидентатные лиганды, где два донорных атома удерживаются значительно ближе, чем это разрешают их вандерваальсовы радиусы. Так, поскольку в соединении  $\text{K}_3\text{CrO}_5$  [12] содержатся атомы Cr формально в окислительном состоянии V (каждый из них окружен четырьмя пероксид-ионами), то полагают, что один из атомов каждого пероксид-иона находится при вершине удлиненного бисфеноида (вершины A на рис. 5.2, б), причем вертикальные углы равны  $87^\circ$ , в то время как другой атом каждого пероксид-иона находится в одной из вершин чрезвычайно сильно сжатого бисфеноида (вертикальные углы  $174^\circ$ ). Последний едва отличается от плоской квадратной формы. Атом кислорода удлиненного бисфеноида лежат примерно на 0,1 Å ближе к атому Cr, чем атом кислорода в почти квадратном бисфеноиде.

Такое же расположение найдено в ионе  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$  [13], в котором каждая  $\text{NO}_2^-$ -группа бидентатна. Вертикальные углы в удлиненном бисфеноиде равны примерно  $95^\circ$ , в то время как в сжатом бисфеноиде они составляют приблизительно  $158^\circ$ ; в этом случае длины связей в двух бисфеноидах заметно различаются, причем они равны 2,04 Å в удлиненном и 2,41 и 2,70 Å в менее правильном сжатом бисфеноиде. По существу такая же структура, исключая наличие почти одинаковых металл-кислородных связей [14а], имеет место также в  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ .

Другая восьмикоординационная структура найдена в ионе  $[\text{UO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2-}$  (рис. 32.3); она выпадает из ряда структур, рассмотренных выше, поскольку группа  $\text{UO}_2$  специфически требует наличия линейности.

**Координационное число 9.** Для этого координационного числа известно лишь одно правильное расположение, которое наблюдается довольно часто. Оно образовано из тригональной призмы размещением трех дополнительных атомов с наружной стороны от

центров трех вертикальных плоскостей, как показано на рис. 5.3; это сохраняет  $D_{3h}$ -симметрию тригональной призмы. К числу соединений с таким расположением относятся  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ , гидратированные соединения лантанидов, подобные  $\text{Nd}(\text{B}(\text{O}_3)_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , некоторые гидратированные соли  $\text{Sr}^{2+}$  и  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ -исн.

**Высшие координационные числа.** Эти числа наблюдаются относительно редко [14б] и обычно у сферических катионов больших

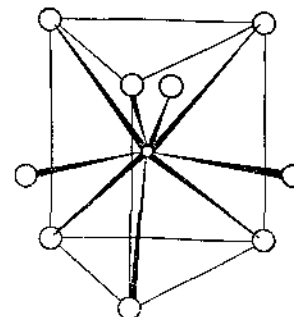


Рис. 5.3. Структура многих девятикоординационных комплексов.

размеров, т. е. у ионов наиболее тяжелых щелочных и щелочноземельных элементов. Как правило, геометрические формы комплексов в этом случае неправильные и приписывание им координационных чисел 10, 11, 12... часто до известной степени спорно, так как расстояния между катионом и анионами больше тех достаточно коротких расстояний, чтобы можно было отчетливо считать, что существует сильное взаимодействие, и вместе с тем они недостаточно длинные, чтобы их можно было рассматривать лежащими вне пределов истинной координации. Если, как в определенных смешанных оксидах металлов (например, в  $\text{BaTiO}_3$ ), большие катионы и оксидные ионы образуют гетерогенную, плотноупакованную решетку, то большие катионы имеют координационное число двенадцать. Набор координированных оксидных ионов существует в виде экваториальной полосы из шести ионов кислорода по вертикалям шестиугольника и равнобедренных треугольников из оксидных ионов с одной стороны выше, а с другой стороны ниже этой полосы (симметрия  $D_{3h}$ ).

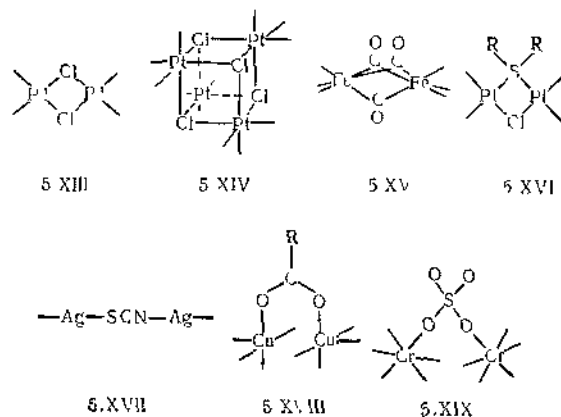
#### 5.4. Типы лигандов

Можно дать самое общее определение лигандам как каким-либо атомам, ионам или молекулам, способным выступать в роли донорного партнера в одной или более координационных связях.

Встречаются случаи, например среди карбонилы металлов, когда партнера можно назвать лигандом, хотя он является настолько же акцептором, насколько и донором, но приведенное выше определение позволяет это сделать.

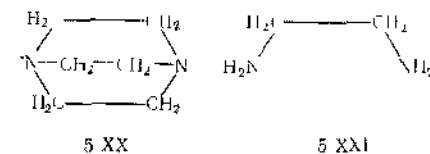
В настоящее время нет никаких доказательств, что какие-либо простые незаряженные атомы выступают в роли лигандов, однако одноатомные ионы, особенно ионы галогенов, ведут себя именно так. Существуют многочисленные комплексы, содержащие в качестве лигандов лишь галогенид-ионы, подобные  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$  и  $[\text{TiI}_4]^-$ , так же как и многие другие комплексы, содержащие галогенид-ионы паряду с другими лигандами, такие, как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{pyCl}_3)]^-$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ .

Одноатомные ионы принадлежат к общему классу лигандов, известных как *одно- или монодентатные* (dentate — зубчатый) лиганды. Монодентатные лиганды используют только один атом в данный момент в качестве донорного атома, и, следовательно, они могут занимать лишь одно координационное место у данного катиона. Естественно, многие полиатомные ионы и молекулы также могут быть монодентатными лигандами. Некоторые характерные и наиболее важные из таких лигандов перечислены ниже. Это галогенид-ионы:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ; другие ионы:  $\text{H}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ; молекулы:  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_3\text{PO}$ ,  $\text{R}_2\text{SO}$ , пиридин,  $\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что монодентатные лиганды могут одновременно заполнять координационные места у двух или даже у трех *разных* ионов металлов, т. е. они могут функционировать в роли мостиков. Некоторые виды такого образования мостиков (формулы 5.XIII—5.XIX) хорошо известны.



Судя по формулам 5.XIII—5.XVI, мостиковые лиганды строго монодентатны в том смысле, что лишь один атом в них выступает в роли донорного атома. В структурах 5.XVII, 5.XVIII и 5.XIX разные атомы лиганда координированы разными ионами металла. В тиоцианат-ионе только один из потенциально донорных атомов, S и N, по геометрическим соображениям может быть связан с одним ионом металла, но оба конца лиганда одновременно могут быть связаны с разными катионами. В карбоксилат-анионах, как и в сульфат-, карбонат- и нитрат-анионах, два атома могут быть координированы одним и тем же ионом металла, и известны случаи, когда это происходит со всеми такими ионами.

Лиганды, обладающие двумя и большим числом атомов, которые могут одновременно служить донорами, называют *полидентатными* лигандами. Такие лиганды с двумя донорными группировками называют бидентатными, лиганды с тремя, четырьмя, пятью и шестью донорными группировками называют соответственно три (или тер)-, четырех (или quadri)-, пента- и гекса (или сескви)дентатными лигандами. Полидентатные лиганды, строение которых позволяет осуществить соединение двумя или большим числом донорных группировок с одним и тем же ионом металла одновременно, т. е. замыкающие одно или несколько колец, называют *хелатными* (хелатными, от греческого слова chelate — клешня) лигандами, и они, несомненно, являются наиболее важным классом полидентатных лигандов. Так, оба диаминна, 5.XX и 5.XXI, являются полидентатными лигандами, но лишь этилендиамин представляет собой хелатный лиганд.

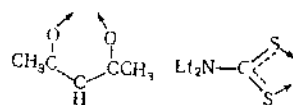


Примеры разнообразных полидентатных хелатных лигандов приведены в табл. 5.2.

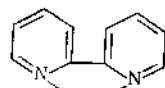
Таблица 5.2  
Некоторые полидентатные хелатные лиганды

Название	Формула
----------	---------

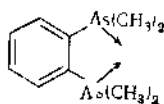
## Некоторые бидентатные лиганды

Ацетилациетонат-ион (acac<sup>-</sup>)

N,N-Дитиокарбамат-ион



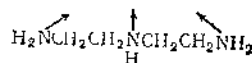
2,2'-Дипиридин (dipy)



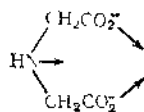
o-Фениленбисдиметиларсин (diars)

## Некоторые тридентатные лиганды

Диэтиленetriамин (dien)

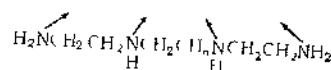
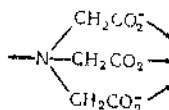


Анион иминодисукусной кислоты

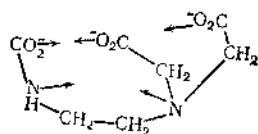


## Некоторые тетрадентатные лиганды

Триэтиленететрамин (trien)

Анион иминотриуксусной кислоты  
(N,N,N-аминотриуксусной кислоты)

## Пентадентатные лиганды



Анион этилендиаминтриуксусной кислоты

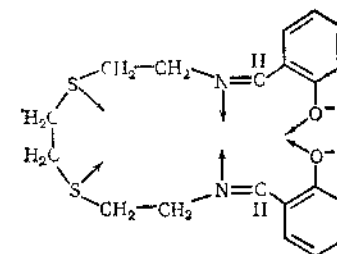
## Продолжение

ЗНАЧ

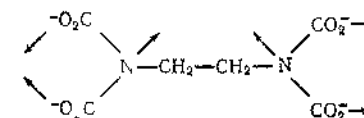
Таблица

## Некоторые гексадентатные лиганды

1,8-бис(салицилиденамино)-3,6-дитиаоктан



Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДГК)

СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 5.5. Элементы номенклатуры

Координационные соединения могут иметь довольно сложное строение, в том числе и пространственное, поэтому даже при поверхностном знакомстве с их химией необходимо хотя бы кратко обсудить формальные правила номенклатуры. Следовательно, перед тем как начать рассмотрение явления изомерии, мы обсудим и проиллюстрируем некоторые из наиболее важных и не допускающих исключений правил, выбранные из значительно большего свода правил, предложенных Международным химическим союзом.

1. *Название лигандов* а) Отрицательные (анионные) лиганды образуются добавлением к общему названию группы окончания *о*. Примером этого могут служить лиганды Cl<sup>-</sup> (хлоро), Br<sup>-</sup> (бromo), SCN<sup>-</sup> (тиоцианато), CN<sup>-</sup> (циано), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (сульфато), OH<sup>-</sup> (гидроксо), O<sup>2-</sup> (оксо), O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> (пергидроксо), NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (амидо) и NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (ямидо). Отметим следующие специфические правила. Поскольку SCN<sup>-</sup> может быть координирован как по атому S, так и по атому N, то, если известно различие в координации, следует использовать выражение *тиоцианато-S* или *тиоцианато-N*. Ион NO<sub>2</sub><sup>-</sup> может

координироваться либо через азот, в этом случае его называют нитро, либо через кислород, и тогда его называют нитрито.

б) Названия нейтральных лигандов не систематизированы. Для менее обычных лигандов просто используют их собственные названия. К наиболее важным лигандам относятся  $H_2O$  (акво),  $NH_3$  (аммин),  $CO$  (карбонил) и  $NO$  (нитрозил).

### 2. Номенклатура моноядерных комплексных ионов.

а) Если соединение построено ионно, катион (катионы) называют первым (вне зависимости от того, комплексный он или нет).

б) При наименовании комплекса (независимо от того, является ли он катионным или нейтральным) лиганды перечисляют, начиная с отрицательных, затем называют центральный атом, указывая римской цифрой в круглых скобках его состояние окисления. Символ (0) используют для нулевой степени окисления.

в) Если комплекс представляет собой анион, к названию центрального атома прибавляют суффикс *ат* и вслед за этим суффиксом показывают степень окисления.

г) Число лигандов каждого вида обозначают, используя греческие приставки ди-, три-, тетра-, пента- и гекса-. Приведенные ниже примеры иллюстрируют эти правила.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Гексамминкобальт(III)хлорид
$K_3[Al(C_2O_4)_3]$	Калийтриоксалатоалюминат(III)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	Дихлоротетраоксохром(III)хлорид
$[Co(NH_3)_4(NO_2Cl)NO_3]$	Хлоронитротетрамминкобальт(III)нитрат
$K[PtCl_3(NH_3)]$	Калийтрихлороамминплатинат(II)
$K_3[Co(CN)_5NO]$	Калиипентацианонитрозилкобальтат(III)
$[(CH_3)_4N]_2[Co(NCS)_4]$	Тетраметиламмонийтетратиоцианато-N-кобальтат(II)

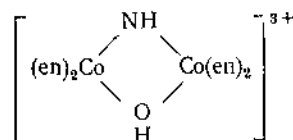
3. *Название комплексов со сложными лигандами.* Если лиганды сами по себе имеют сложные названия, содержащие цифровые приставки, названия заключают в круглые скобки и их число указывают приставками бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис-.

$[Co(en)_3]Cl_3$	Трис(этилендиамин)кобальт(III)хлорид
$[Co(H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2(NO_3)_3]$	Бис(диэтилентриамин)кобальт(III)нитрат
$[Ni(PF_6)_4]$	Тетракис[фосфор(III)фторид]никель(0)
$[Fe(CN)(CNCH_2C_6H_5)_5]Cl$	Цианопентакис(бензилизоцианид)железо(II)хлорид

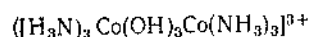
4. *Мостиковые многоядерные комплексы.* Мостиковые лиганды обозначают символом  $\mu$  перед их названиями. Символ  $\mu$  должен быть повторен перед названием каждой отдельной мостиковой группы, как это показано на некоторых примерах:



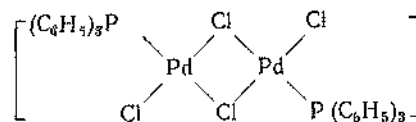
Калийтрихлороталлий(III)- $\mu$ -трихлоротрихлороталлий(III) или калийгексахлоро  $\mu$ -трихлороталлий(III)



Бис(этилендиамин)кобальт(III)- $\mu$ -имидо- $\mu$ -гидроксбис(этилендиамин)кобальт(III)



Триамминкобальт(III)- $\mu$ -тригидроксотриамминкобальт(III)



Хлортрифенилфосфинпалладий(II)- $\mu$ -дихлорохлортрифенилфосфинпалладий(II)

5. *Геометрическая и оптическая изомерия.* В некоторых приведенных выше примерах названия были даны не совсем полно, так как не было никаких указаний, позволяющих рассматривать отдельные структурные изомеры. В дальнейшем будут описаны некоторые типы реально существующих изомеров и при каждом из них будет указана необходимая номенклатура.

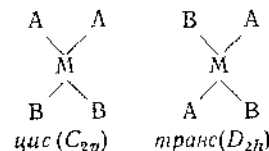
### 5.6. Стереопизомерия

Среди координационных комплексов встречаются как геометрическая, так и оптическая изомерия. В последующем рассмотрении ограничимся лишь изучением тетраэдрических, плоских квадратных и октаэдрических комплексов.

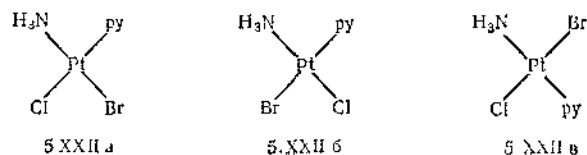
**Геометрические изомеры.** Геометрическая изомерия не была обнаружена для тетраэдрических комплексов, причем ее и нельзя было ожидать для них, за исключением, может быть, случаев с очень сложными и крайне специфическими лигандами.

В плоских квадратных комплексах, напротив, довольно часто обнаруживаются разные типы геометрической изомерии.

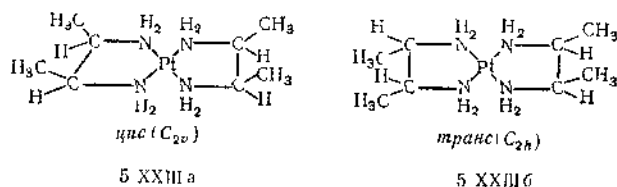
1. Любой комплекс типа  $MA_2B_2$  может существовать в *цис*- или *транс*-формах



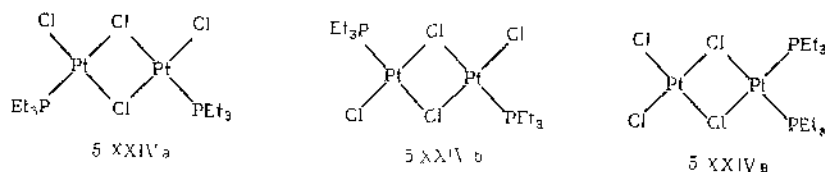
Среди комплексов типа  $MA_2BC$  также существуют *цис*- и *транс*-изомеры. Для комплексов типа  $MABCD$  возможны три изомера, все обладающие симметрией  $C_2$ , и в ряде случаев, подобных изображенным формулами 5 XXII, все они были изолированы.



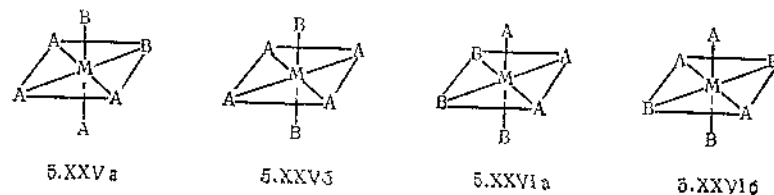
2. Для внутрикомплексных (хелатных) соединений с заместителями у атомов, образующих цикл, можно ожидать возможности существования комплексов с *цис*- (5.XXIIIa) и *транс*- (5.XXIIIб) структурой по отношению к медианной плоскости молекулы.



3. Среди мостиковых двухъядерных плоских комплексов возможно существование *цис*- ( $C_{2v}$ ) (5.XXIVa), *транс*- ( $C_{2h}$ ) (5.XXIVб), а также и «несимметричного» ( $C_{2v}$ ) (5.XXIVв) изомеров, хотя как и в приведенном примере, так и во всех других случаях были обнаружены только два первых изомера.

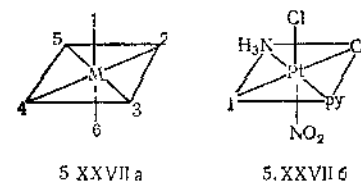


В октаэдрических комплексах известно несколько определенных видов *цис*-, *транс*-изомеры, причем наиболее важные из них *цис*- ( $C_{2v}$ ) (5.XXVa) и *транс*- ( $D_{3h}$ ) (5.XXVб) для комплексов типа  $MA_4B_2$  и *цис*- ( $C_{3v}$ ) (5.XXVIa) и *транс*- ( $C_{2v}$ ) (5.XXVIб) изомеры для комплексов типа  $MA_3B_3$ .

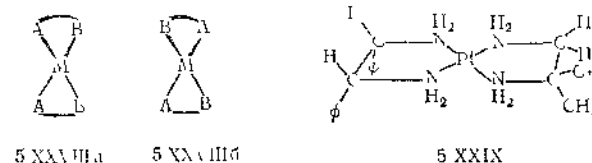


При названии комплексов, способных к существованию в виде *цис*- и *транс*-изомеров, соответствующая структура указывается при помощи приставки, отделенной дефисом, перед названием соединения, например *цис*-дихлороэтилендиамминкобальт(III)хлорид.

Другая система номенклатуры [15a] октаэдрических комплексов использует цифровую схему, приведенную в формуле 5.XXVIIa. В более простых случаях, например для соединений 5.XXV и 5.XXVI, это не очень нужно, но для более сложных систем, например 5.XXVIIб, такой способ обозначения довольно полезен. Например, соединение 5.XXVIIб называют 1,2-дихлоро-4-пико-6-нитро-3-пиридинамминплатина(IV).

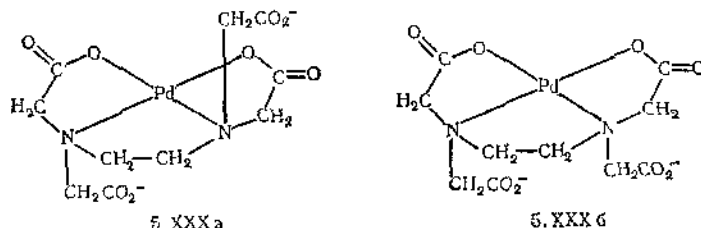


**Оптические изомеры.** Среди многих типов оптических изомеров, которые могли бы существовать для тетраэдрических комплексов, были обнаружены лишь такие, которые наблюдаются в *бис* (внутрикомплексных) соединениях с несимметричными лигандами. Они принадлежат к изомерам общей формулы 5.XXVIIIa и 5.XXVIIIб. Анион *бис*(салицилальдегид)бор(III), (стр. 80, ч. 2) представляет собой тот случай, когда удалось добиться разделения антиподов.

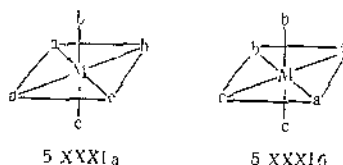


Среди плоских квадратных комплексов оптические изомеры наблюдаются довольно редко, причем в известных случаях они имеют довольно необычные внутрикомплексные несимметричные лиганды. Например, удалось разделить на оптические антиподы комплекс  $Pt^{II}$  (5.XXIX). Этим было доказано, что координация в нем плоская, поскольку при тетраэдрическом строении он имел бы плоскость симметрии и, следовательно, не имел бы оптических изомеров. Было установлено, что ЭДТК образует анионный комплекс с  $Pd^{II}$ , который можно разделить на оптические изомеры. Эти изомеры

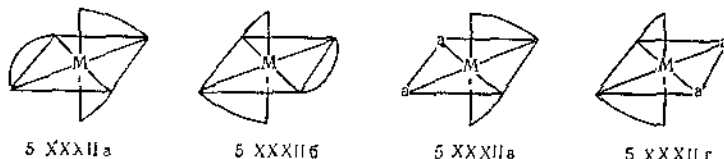
должны быть оптическими антиподами 5.XXXa (симметрия  $C_2$ ); *цис*-изомер ( $C_2$ ), 5.XXXб, обнаружен не был.



Наиболее важные случаи оптической изомерии наблюдаются для октаэдрических комплексов. Оптические изомеры могут существовать для нехелатных (нехелатных) комплексов с тремя или большим числом разных видов лигандов, причем не должно быть больше двух лигандов каждого вида для соединений:  $[Ma_2b_2c_2]$ ,  $[Ma_2b_2cd]$ ,  $[Mabcde]$  и  $[Mabcdef]$ . Для случая  $[Ma_2b_2c_2]$  может быть пять геометрических изомеров, и 5.XXXI существует в виде оптических изомеров; 5.XXXIIб также может иметь оптические изомеры. До настоящего времени нет, однако, сообщений о разделении на оптические изомеры комплексов, содержащих только монодентатные лиганды

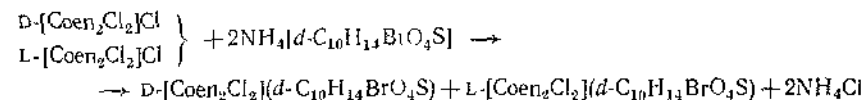


Множество работ по оптической изомерии было выполнено с октаэдрическими комплексами, содержащими хелатные лиганды. Наиболее распространенный тип таких комплексов содержит три бидентатных лиганда или два бидентатных и два монодентатных лиганда. В этих случаях энантиоморфными оказываются 5.XXXIIa (симметрия  $D_3$ ) и 5.XXXIIг (симметрия  $C_2$ )



Известно большое число комплексов этого типа, и многие из них были разделены на оптические изомеры. Расщепление обычно осу-

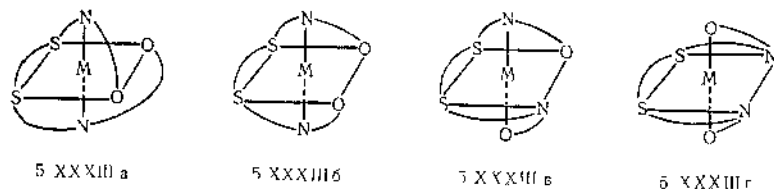
ществляют, используя катионные (например,  $[Cr(en)_3]^{3+}$  или *цис*- $[Co(en)_2Cl_2]^+$ ) или анионные (например,  $[Co(oxalato)_3]^{3-}$ ) комплексы, при помощи дробной кристаллизации диастереоизомерных солей с оптически активными органическими анионами или катионами. Так, рацемическую смесь *цис*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$  можно обработать аммониевой солью *d*- $\alpha$ -бромкамфор- $\pi$ -сульфоуксусной кислоты, что поведет к образованию смеси диастереоизомеров, как показано следующим уравнением:



Диастереоизомеры, разделенные таким методом, можно в дальнейшем обработать соляной кислотой, чтобы удалить органические анионы и получить два оптических изомера  $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ . Естественно, по причинам, связанным с кинетикой процессов, разделение оказывается не всегда возможным так, нег никакого сомнения, что  $[Zn(en)_3]^{2+}$  и  $[Ni(en)_3]^{2+}$  обладают октаэдрической структурой и существуют в виде рацематов (DL-смеси), тем не менее их разделить на оптические антиподы никому не удавалось. Хорошо известно, что скорости реакций и перегруппировки, как доказано опытами с мечеными атомами, вообще относительно велики для комплексов  $Ni^{II}$  и  $Zn^{II}$ , и поэтому выделяемый оптический антипод может рацемизоваться настолько быстро, что его присутствие может не поддаваться измерению. Для комплексов  $Cr^{III}$  и  $Co^{III}$  скорости реакций в общем велики, причем, чтобы произошла перегруппировка, необходимы часы и даже дни, так что выделяемый оптический антипод устойчив в течение часов и даже дней, но, естественно, может рацемизоваться. Следует также отметить, что при помощи специальных рентгенографических методов, в которых рентгеновское излучение имеет ту же длину волны, что и край рентгеновского поглощения иона металла (техника «аномальной дисперсии»), была определена абсолютная конфигурация иона  $[Co(en)_3]^{3+}$ .

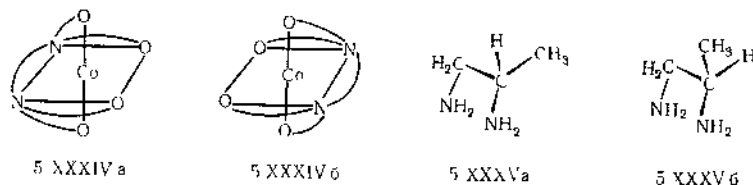
Оптическая активность комплексов с гексадентатными лигандами также изучена довольно подробно. Например, первый гексадентатный лиганд, приведенный в табл. 5.2, который можно записать в виде  $O-N-S-S-N-O$ , может располагаться в комплексе четырьмя геометрически различными способами (5.XXXIIIa—XXXIIIг), и каждый из этих геометрических изомеров существует в виде оптических антиподов. Детальное изучение пространственного строения, которое лучше провести с проверкой на моделях, показывает, что структура 5.XXXIIIa значительно менее затруднена пространственно, чем остальные. Следует предположить, что

зеленый катион, образованный с  $\text{Co}^{\text{III}}$ , обладает этой структурой



Этот катион был разделен на оптические антиподы при помощи оптически активного аниона, и оказалось, что полученные антиподы обладают наиболее сильным молекулярным вращением по сравнению с другими комплексными соединениями.

Комплексы этилендиаминтетрауксусной кислоты также могут существовать в виде оптических антиподов, и было осуществлено разделение аниона комплекса  $\text{Co}(\text{III})$  (5.XXXIV)



Когда комплексы, в которых атом металла расположен в центре асимметрии (например,  $[\text{Coen}]^{3+}$  и *cis*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$ , упомянутые выше), образованы лигандами, которые содержат центры асимметрии, могут образоваться различные диастереоизомеры. Так, для лиганда пропиленамина (pn) существуют оптические антиподы (5.XXXV). В комплексе  $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$  лиганды могут сгруппироваться восемью разными способами. Если использовать обозначения *d* и *l*, чтобы указать конфигурацию октаэдрической ячейки в целом, и обозначения *d* и *l*, чтобы указать конфигурацию молекулы лиганда (что соответствует стандартной номенклатуре), то можно охарактеризовать восемь диастереоизомеров следующим образом:

- |  |  |
|--|--|
| 1. $D\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})_3]^{3+}$              | 5. $l\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})_3]^{3+}$              |
| 2. $D\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})_2(\text{d-pn})]^{3+}$ | 6. $l\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})_2(\text{d-pn})]^{3+}$ |
| 3. $D\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})(\text{d-pn})_2]^{3+}$ | 7. $l\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})(\text{d-pn})_2]^{3+}$ |
| 4. $D\text{-}[\text{Co}(\text{d-pn})_3]^{3+}$              | 8. $l\text{-}[\text{Co}(\text{d-pn})_3]^{3+}$              |

Уже давно известно, что в системах такого рода различные диастереоизомеры образуются не в определенном ожидаемом соотношении, а напротив, отдельные из них заметно преобладают. Например, в системе  $[\text{Co}(\text{l-pn})_3]^{3+}$  *l*-комплекс присутствует в большом избытке по сравнению с *D*-комплексом, и если  $[\text{Co}(\text{l-pn})_2\text{Cl}_2]^+$  обработать

*d*-pn, то скорее получится смесь  $l\text{-}[\text{Co}(\text{l-pn})_3]^{3+}$  и  $D\text{-}[\text{Co}(\text{d-pn})_3]^{3+}$ , а не любой из диастереоизомеров смешанного комплекса  $[\text{Co}(\text{l-pn})_2(\text{d-pn})]^{3+}$ . Стереоспецифичность, наблюдаемую здесь и в аналогичных равновесиях, можно понять при подробном рассмотрении конфигураций и конформации лигандов и относительных величин пространственных затруднений, появляющихся в определенных диастереоизомерах [15 б]. Действительно, была установлена абсолютная конфигурация  $D\text{-}[\text{Co}(\text{d-pn})_3]^{3+}$  и показано, что она находится в согласии со структурой, найденной для  $D\text{-}[\text{Csen}_3]^{3+}$  методом аномальной дисперсии рентгеновских лучей, упомянутым выше.

Если атом металла в комплексе представляет собой центр асимметрии, электронные переходы у этого атома вызывают явления оптической вращательной дисперсии. Они будут обсуждены в разд 25.11 и 25.12.

## 5.7. Другие типы изомерии

1. *Ионизационная изомерия.* Соединения, которые имеют одинаковый состав, но образуют в растворе разные ионы, называются ионизационными изомерами. Характерными примерами являются  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ ,  $[\text{Coen}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{SCN}$ ,  $[\text{Coen}_2(\text{NO}_2)(\text{SCN})]\text{Cl}$  и  $[\text{Coen}_2(\text{SCN})\text{Cl}]\text{NO}_2$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ .

Иногда встречается особый случай, часто называемый гидратной изомерией, как в трех изомерах  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые достаточно точно можно описать следующим образом: 1)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  — фиолетовый, не теряет воду при высушивании над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , все ионы  $\text{Cl}^-$  немедленно осаждаются ионами  $\text{Ag}^+$ ; 2)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — зеленый, теряет одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  при высушивании над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , два иона  $\text{Cl}^-$  немедленно осаждаются ионами  $\text{Ag}^+$ ; 3)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — зеленый, теряет две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при высушивании над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , один ион  $\text{Cl}^-$  немедленно осаждается ионами  $\text{Ag}^+$ . Дополнительные доказательства справедливости этих формул получены из данных по измерению мольной электропроводности, которые показывают, что в перечисленном порядке вещества представляют собой один-три-, один-два- и один-один-зарядные электролиты. Примерами, которые иллюстрируют одновременно ионизационную и гидратную изомерию, могут служить соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Br}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

2. *Изомерия лигандов.* Некоторые лиганды могут существовать в виде изомеров и входить в состав комплексов. Следовательно, поскольку существуют как 1,2-диаминопропан (pn), так и 1,3-диаминопропан [называемый также триметилендиамином (tn)], то могут быть изомеры и комплексы  $[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  и  $[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .



3. *Солевая изомерия.* Такая изомерия наблюдается для лигандов, способных координироваться более чем одним способом. Наиболее известным примером является изомерия нитро- и нитрито-комплексов, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  — нитроизомер и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  — нитрито-изомер. Тиоцианат-ион является другим известным случаем, например, в соединениях  $[\text{Pd}(\text{dipy})(\text{SCN})_2]$  и  $[\text{Pd}(\text{dipy})(\text{NCS})_2]$  [16]. Известно, что некоторые другие лиганды, такие, как  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , которые способны координироваться различными атомами, образуют два типа связей, но реальные изомерные соединения для них не найдены. Следует ожидать, что такие изомеры могут существовать лишь для ионов металлов, образующих инертные (см стр 186) комплексы.

4. *Координационная изомерия.* В соединениях, в которых как катион, так и анион являются комплексными, распределение лигандов может изменяться между двумя координационными сферами, что будет вызывать образование изомеров. Это можно проиллюстрировать на примерах:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ ;  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2][\text{Cr}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  и  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Cr}(\text{en})_3]$ .

Изомерия такого рода возможна даже в тех случаях, когда один и тот же металл содержится как в каттоне, так и в анионе, например  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ ; или  $[\text{Pt}^{IV}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{IV}\text{Cl}_6]$  и  $[\text{Pt}^{IV}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}^{IV}\text{Cl}_4]$ .

5. *Полимеризационные изомеры.* Эти соединения не являются изомерами в строгом смысле слова, но их принято рассматривать с этой точки зрения. Они не принадлежат к изомерам, поскольку различаются по молекулярному весу, хотя обладают одинаковым эмпирическим составом. Примерами таких веществ являются:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_3][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

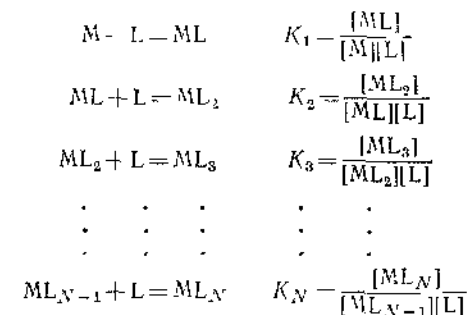
## УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

### 5.8. Введение

Когда говорят об устойчивости соединений, следует тщательно определить, какой именно вид устойчивости в данном случае подразумевают. При изучении образования координационных соединений в растворе необходимо обсудить два типа устойчивости, а

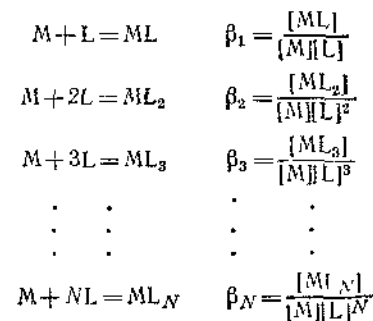
именно термодинамическую и кинетическую. Термодинамическая устойчивость вещества является мерой возможности образования этого вещества или превращения его в другие вещества при определенных условиях, если система достигла равновесия. Кинетическая устойчивость вещества относится к скорости, с которой могут происходить превращения, ведущие к достижению равновесия. В этом и нескольких последующих разделах рассмотрим проблемы термодинамической устойчивости, т. е. природу установившегося равновесия. Проблемы кинетики будут обсуждены на стр. 186.

Предположим вначале, что в растворе одновременно присутствуют ион металла  $M$  и какой-то монодентатный лиганд  $L$ . Если допустить, что при этом не образуется никаких нерастворимых продуктов или каких-либо веществ, содержащих более одного иона металла, можно описать состояние равновесий выражениями следующего вида:



Должно быть  $N$  таких равновесий, где  $N$  — максимальное координационное число иона металла  $M$  для лиганда  $L$ .  $N$  может изменяться в зависимости от лигандов. Так,  $\text{Al}^{3+}$  образует  $[\text{AlCl}_4]^-$  и  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , а  $\text{Co}^{2+}$  дает  $\text{CoCl}_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  как высшие комплексы с указанными лигандами.

Имеется и другой способ выражения соотношения равновесий:



Поскольку в такой системе может существовать лишь  $V$  независимых равновесий, очевидно, что  $K_i$  и  $\beta_i$  должны быть взаимосвязаны. Это соотношение фактически довольно очевидно. Рассмотрим например, выражение для  $\beta_3$ . Умножим числитель и знаменатель на  $[ML][ML_2]$  и затем слегка преобразуем выражение

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{[ML]}{[ML][L]} \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = K_1 K_2 K_3$$

Нетрудно заметить, что соотношение такого рода действительно носит общий характер, именно

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n \quad K_i = \prod_j K_{ij}$$

$K_i$  называют *константами ступенчатого образования* (или константами ступенчатой устойчивости) а  $\beta$  называют *полной константой образования* (или полной константой устойчивости).

Во всех приведенных выше выражениях ион металла записывали без указания его заряда и степени сольватации. Первое упрощение очевидно, не имеет никакого значения, так как равновесия можно записать так же, как и раньше, вне зависимости от наличия заряда. Справедливо также, что с равновесиями можно оперировать без учета какого-либо ясно определенного описания сольватации ионов, но тем не менее последнее соображение имеет значение, и поэтому несколько отступимся от того чтобы пресуммировать основные факты касавшиеся проблемы гидратированных ионов.

### 5.9. Состояние ионов в водных растворах

Известно, что ионы в растворе взаимодействуют с молекулами растворителя и в определенном смысле образуют с ними связи. Энтальпии перехода ионов металлов из газообразного состояния в раствор можно вычислить при рассмотрении термодинамических циклов а полученные при этом значения порядка  $10^3$  кал/моль (см табл. 2.3) показывают, что взаимодействия подобного рода действительно очень велико. Учитывая важность понимания поведения ионов в водных растворах, необходимо знать, каким образом большее число молекул воды образует с каждым из этих ионов прямую металл-кислородную связь. Другими словами, если требуется рассмотреть ион, который представляет собой аква-комплекс  $[M(H_2O)_n]^{n+}$ , вдобавок сольватированный последующими слоями из менее прочно связанных молекул воды, то необходимо знать, каково координационное число, а также и пространственное расположение этих молекул воды вокруг иона металла. Классические измерения, например измерения подвижности ионов кажущихся радиусов гидратированных ионов, энтропии гидратации и т.д. не дают

детальной информации такого рода, так как они не объясняют различия между молекулами воды, связанными непосредственно с атомом металла (теми молекулами, которые находятся во внутренней сфере) и теми молекулами воды, которые дополнительно окружают комплекс и связаны менее прочно вторичными связями с молекулами воды внутренней координационной сферы. Тем не менее существуют способы получить ответ на этот вопрос, во многих случаях разными приемами, основанными большей частью на современных методах физико-химического анализа. Рассмотрим несколько характерных примеров.

Для ионов переходных металлов спектральные и, в меньшей степени, магнитные свойства зависят от строения и симметрии их ближайшего окружения. Удобным для примера, но в значительной мере не вполне типичным случаем представляет собой ион  $Co^{II}$ , для которого известно, что он образует как октаэдрические, так и тетраэдрические комплексы. Поэтому можно предположить, что его аква-ион может быть либо ионом  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  с октаэдрической симметрией, либо ионом  $[Co(H_2O)_4]^{2+}$  с тетраэдрической симметрией.

Установлено, что спектры и магнитные свойства розовых растворов солей  $Co^{II}$  с некоординированными ионами подобными  $ClO_4^-$  или  $NO_3^-$  очень близки свойствам октаэдрических комплексов  $Co^{II}$  вообще и в сущности идентичны свойствам таких нитратированных солей, как  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  или  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  в которых октаэдрическое строение с определенностью доказано при помощи рентгеноструктурных исследований.

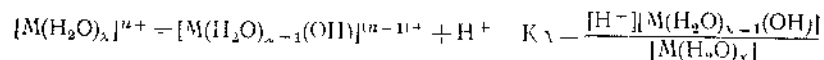
В дополнение к этому известно, что спектральные и магнитные свойства других известных тетраэдрических комплексов  $Co^{II}$  — ионов  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[CoBr_4]^{2-}$ ,  $[Co(CS)_4]^{2-}$  и (природный  $CoCl_2$ ) обладающих интенсивной синей или пурпурной окраской совершенно отличны от тех же характеристик гидратированных  $Co^{II}$  в водных растворах. Таким образом, едва ли можно сомневаться в том, что водные растворы солей  $Co^{II}$  преимущественно содержат явно октаэдрические ионы  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  естественно гидратированные и сверх этого \*. Доказательства подобного рода можно полагать и для многих других ионов переходных металлов. Очевидно, для всех двух- и трехположительно заряженных ионов первого ряда переходных металлов в водных растворах аква-ионы существуют в виде октаэдрических комплексов  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[M(H_2O)_6]^{3+}$  несмотря на то, что для  $Cr^{II}$ ,  $Mn^{II}$  и  $Cu^{II}$  известно определенное искажение октаэдрической конфигурации вследствие эффекта Яна — Геллера (см. разд. 26.6). Данные о гидратированных ионах второго и третьего рядов переходных элементов довольно ограничены, к тому же

\* Ошибкой является и небольшая часть тетраэдрических ионов  $[Co(H_2O)_4]^{2+}$  [17].

они не столь определены. Возможно, что координация во многих случаях октаэдрическая, хотя возможны и более высокие координационные числа.

Для ионов, которые не обладают частично заполненным *d*-подуровнем, упомянутые доказательства недостаточны, поскольку такие ионы не имеют спектральных или магнитных характеристик, непосредственно связанных с характером их координационных сфер. Поэтому нет полной уверенности относительно состояния гидратации большинства этих ионов, хотя в настоящее время методы ЯМР и другие разновидности релаксационной техники позволяют получить некоторую информацию подобного рода. Следует отметить, что, даже если существование четко определенных гидратированных ионов доказано, все же существуют значительные различия в средней продолжительности пребывания молекулы воды в координационной сфере, в так называемом среднем времени пребывания. Для  $\text{Cr}^{III}$  и  $\text{Rh}^{III}$  это время настолько велико, что при смешивании растворов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в обычной воде с водой, обогащенной  $^{18}\text{O}$ , необходимо длительное выдерживание, чтобы установилось равновесие воды растворителя, обогащенной изотопом, с водой координационной сферы. Из измерений числа молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в растворах  $\text{Cr}^{III}$  и  $\text{Rh}^{III}$ , неспособных к немедленному обмену с добавленной обогащенной водой, было найдено, что координационные числа этих ионов по отношению к молекулам воды равны 6. Однако эти случаи являются исключениями. Большинство других гидратированных ионов значительно более подвижны, и подобное равновесие устанавливается настолько быстро, насколько это позволяет определить сам метод измерений. Эта проблема частных скоростей является лишь одной из некоторых проблем, которые будут более полно рассмотрены в разд. 5.14.

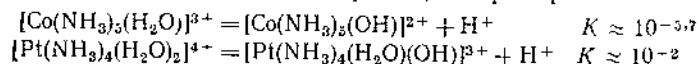
Все гидратированные ионы в большей или меньшей степени обладают кислотным характером, т. е. они диссоциируют по схеме, приведенной ниже:



Эта кислотность изменяется в широких пределах, как показывают следующие значения  $K_A$ :

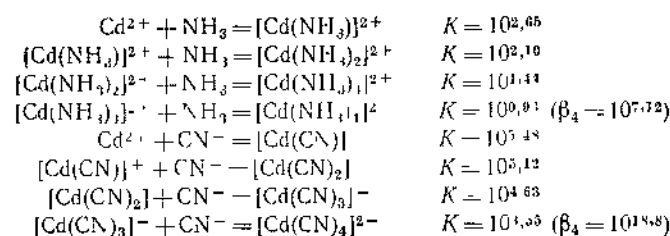
М в $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$	$K_A$
$\text{Al}^{III}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{III}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe}^{III}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

Координированные молекулы воды в других комплексах также диссоциированы аналогичным образом, например:



### 5.10. «Ступенчатое» образование комплексов

Можно описать ряды констант ступенчатого образования  $K_i$ . При этом предполагают, что все комплексы в ряду  $\text{ML} \dots \text{ML}_N$  могут существовать в системе одновременно, их соотношения, естественно, зависят от концентраций  $[\text{M}]$  и  $[\text{L}]$  и от относительных значений  $K_i$ . Лишь за немногими исключениями для какой-нибудь частной системы, они вообще образуют медленно убывающий ряд значений. Это можно проиллюстрировать данными\* для системы  $\text{Cd}^{II}-\text{NH}_3$ , у которой лиганд не имеет заряда, и для системы  $\text{Cd}^{II}-\text{CN}^-$ , где лиганд заряжен:



Таким образом, если лиганд добавлен к раствору иона металла, то первые формы  $\text{ML}$  образуются быстрее, чем какие-либо другие из этих рядов. Если добавление лиганда продолжается, то быстро возрастает концентрация  $\text{ML}_2$ , в то время как концентрация  $\text{ML}$  падает, затем становится преобладающим  $\text{ML}_3$ , при этом  $\text{ML}_2$  и  $\text{ML}$  становятся менее важными, и так продолжается до тех пор, пока не образуется высший комплекс  $\text{ML}_N$  при условии почти полного отсутствия всех остальных комплексов и очень высокой концентрации лиганда. Из констант образования комплексов, приведенных выше для системы  $\text{Cd}-\text{CN}$ , можно получить графики этих соотношений, как на рис. 5.4.

Следует ожидать, что систематическое уменьшение значения  $K_i$  с возрастанием  $i$  показывает, что существуют лишь незначительные изменения в энергиях связи металл — лиганд как функции от  $i$ , что обычно действительно и наблюдается. Например, в системе  $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3$ , которая будет рассмотрена ниже, все энтальпии последовательных реакций  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{i-1} + \text{NH}_3 = \text{Ni}(\text{NH}_3)_i$  лежат в пределах 4,0—4,3 ккал/моль.

Существует ряд определенных причин систематического уменьшения значений  $K_i$  по мере возрастания числа лигандов: 1) статистические факторы; 2) возрастание пространственных затруднений при увеличении числа лигандов, если они обладают большими размерами, чем замещаемые молекулы воды; 3) факторы электростати-

\* Константы системы  $\text{Cd}-\text{NH}_3$  определены в 2 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; константы системы  $\text{Cd}-\text{CN}^-$  определены в 3 М  $\text{NaClO}_4$ .

ческого взаимодействия, главным образом для комплексов с заряженными лигандами. Статистические факторы можно рассмотреть следующим образом. Предположим (что почти определено в случае  $Ni^{2+}$ ), что координационное число остается неизменным во всей серии  $[M(H_2O)_N] \dots [M(H_2O)_{N-n}L_n] \dots [ML_N]$ . Частица  $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$  имеет  $n$  положений, из которых может отделиться лиганд, в то время как частица  $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$  обладает  $[N-n+1]$

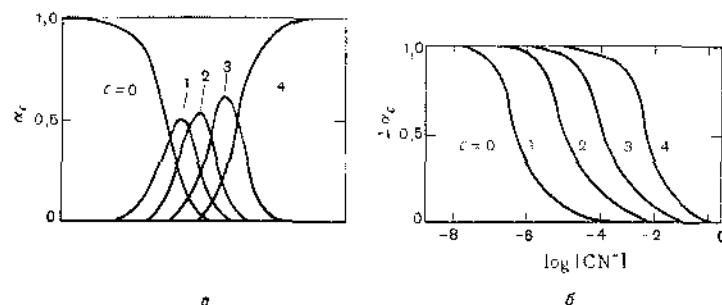


Рис. 5.4. Кривые содержания различных комплексов  $[Cd(CN)_c]^{(2-c)+}$  как функции концентрации лиганда:  $\alpha_c = [Cd(CN)_c] / \text{общее количество Cd}$ ,  $\sum_{c=0}^4 \alpha_c = \sum_{c=0}^4 [Cd(CN)_c]$ .

положениями, в которые лиганд может вступить. Таким образом, относительная вероятность перехода от  $[M(H_2O)_{N-n-1}L_{n-1}]$  к  $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$  пропорциональна  $(N-n-1)/n$ . Аналогично относительная вероятность перехода от  $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$  к  $[M(H_2O)_{N-n-1}L_{n+1}]$  пропорциональна  $(N-n)/(n+1)$ . Следовательно, на основании только этих статистических рассуждений получаем

$$K_{n+1}/K_n = \frac{(N-n)}{(n+1)} : \frac{(N-n+1)}{n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)}$$

Для системы  $Ni^{2+}-NH_3$ , где  $N=6$ , сравним экспериментальные значения последовательных констант со значениями, вычисленными по приведенной выше формуле, (табл. 5.3). Экспериментальные от-

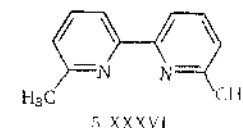
Таблица 5.3

	Экспериментально	Статистически
$K_2/K_1$	0,28	0,417
$K_3/K_2$	0,31	0,533
$K_4/K_3$	0,29	0,562
$K_5/K_4$	0,36	0,533
$K_6/K_5$	0,2	0,417

ношения последовательно меньше, чем значения, полученные статистическим расчетом. Это положение типично и показывает, что важны и другие факторы.

Известны случаи, когда отношения экспериментальных констант не остаются постоянными или монотонно изменяющимися — некоторые из них необычайно велики или малы. Это объясняют определенными причинами: 1) резким изменением координационного числа и гибридизации на некоторых стадиях образования комплексов; 2) специфическим пространственным влиянием, которое проявляется лишь на определенной ступени координации, и 3) резким изменением электронной структуры иона металла на определенной стадии комплексообразования. Проиллюстрируем каждый из этих факторов.

Значения  $K_3/K_2$  аномально низки для галогено-комплексов ртути (II); молекулы  $HgX_2$  линейны, в то время как ионы  $[HgX_4]^{2-}$  имеют тетраэдрическую структуру. По-видимому, при переходе от  $HgX_2$  к  $[HgX_4]^{2-}$  наблюдаются изменения от  $sp$ - к  $sp^2$ -гибридизации. Отношения  $K_3/K_2$  аномально малы для этилендиаминовых комплексов  $Zn^{II}$ , и полагают, что это связано с изменением  $sp^3$ -гибридизации до  $sp^3d^2$ -состояния, если предположить, что  $[Zn(en)_2]^{2+}$  имеет тетраэдрическое строение. Для системы  $Ag^+-NH_3$  значение  $K_2 > K_1$  указывает, что линейная  $sp$ -гибридная структура, вероятно, связана с  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , но не с  $[Ag(NH_3)(H_2O)_{здесь}]^+$ -комплексом.



Многие ионы металлов, которые образуют трис-2,2'-дипиридилные комплексы, дают с 6,6'-диметил-2,2'-дипиридилом (5.XXXVI) лишь бис- или монокомплексы, или в некоторых случаях вообще не удается выделить никаких комплексов. Это связано с пространственными затруднениями, обусловленными метильными группами и другими лигандами, связанными с ионом.

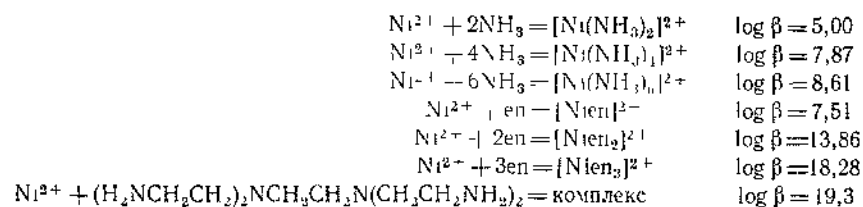
В ряду комплексов  $Fe^{II}$  с 1,10-фенантролином (а также с 2,2'-дипиридилом)  $K_3$  больше, чем  $K_2$ . Это вызвано тем, что трис-комплексы диамагнитны (т. е. ионы железа(II) имеют низкоспиновое состояние \*  $t_{2g}^6$ ), в то время как в моно- и бис-комплексах, как и в гидратированном ионе, имеется четыре неспаренных электрона. Это изменение электронного состояния от  $t_{2g}^6e_g^2$  к  $t_{2g}^6$  вызывает изменение энтальпии при добавлении третьего лиганда, которое является аномально высоким, поскольку  $e_g$ -электроны разрыхляющие.

\* Обозначения  $t_{2g}^6$ ,  $t_{2g}^6e_g^2$  описаны в гл. 26, ч. 3.

## 5.11. Хелатный эффект

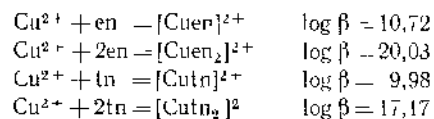
Этот термин относится к повышенной устойчивости комплексных систем, содержащих одно (или более) внутрикомплексное кольцо, по сравнению с устойчивостью системы, которая структурно сходна, но не содержит внутрикомплексных циклов.

Например, рассмотрим константы равновесия для следующих трех систем комплексов никеля с аминами:



Общие константы устойчивости для образования комплексов с шестью Ni—N-связями, равные 8,6, 18,3 и 19,3 соответственно, показывают, что образование внутрикомплексных циклов оказывает значительное стабилизирующее влияние, которое растет с возрастанием числа циклов. Следует отметить, однако, что часть значительного увеличения стабильности при переходе от  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  к  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  обусловлена образованием более прочных связей Ni—N с алифатическими аминами, что согласуется с прямыми калориметрическими измерениями энтальпии реакций.

Установлено также, что пятичленные внутрикомплексные циклы значительно устойчивее, чем сопоставимые шестичленные кольца, при условии, что нет никакого специфического влияния резонанса, как показано, например, данными для комплексов  $\text{Cu}^{II}$  с en,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  и tn,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ .



Это понижение устойчивости с возрастанием размера кольца подтверждается и тем, что известно лишь небольшое число комплексов с семичленными кольцами, а комплексы с еще большим числом колец не известны.

Чтобы правильно понять хелатный эффект, необходимо рассмотреть более подробно термодинамический смысл констант устойчивости. Во-первых, отметим, что константа равновесия служит мерой стандартной свободной энергии реакции, т. е.

$$\Delta F_0 = -RT \ln K$$

Существует также следующее соотношение между изменением свободной энергии и изменениями энтальпии и энтропии:

$$\Delta F_0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Следовательно, увеличение константы равновесия может произойти как вследствие того, что  $\Delta H^0$  становится более отрицательным, так и вследствие того, что  $\Delta S^0$  становится более положительным, или быть результатом действия обоих факторов.

При образовании комплекса основной вклад вносится  $\Delta H^0$ , главным образом за счет различия в энергиях разрывающихся связей металла — кислород и образующихся новых связей металл — лиганд. Экспериментальным исследованием изменения энтальпии для различных реакций, приведенных выше, так же как и для большого числа других, было показано, что различие энтальпии между внутрикомплексными и обычными системами нельзя приписать вообще только эффекту образования циклов. Следовательно, хелатный эффект должен быть главным образом энтропийным эффектом, и из измеренных значений констант равновесия и энтальпий можно вычислить значения  $\Delta S^0$ . Общий вывод, как и следовало ожидать, заключается в том, что увеличению числа хелатных связей соответствует возрастающее положительное значение  $\Delta S^0$  при образовании комплексов.

Физические причины благоприятного влияния энтропии реакций образования внутрикомплексных систем нетрудно оценить качественно. Чтобы это сделать, следует учесть, что если атомы лиганда проникают в координационную сферу, молекулы воды при этом неизбежно вытесняются. Таким образом, одной из составляющих возрастания энтропии или неупорядоченности системы является увеличение числа свободных молекул. Так, в нехелатной системе каждая молекула воды замещается одной молекулой лиганда, и общее число молекул в системе остается неизменным. При образовании внутрикомплексных соединений одна молекула лиганда замещает две или большее число молекул воды, так что суммарное число независимых молекул возрастает. Другой, более наглядный способ рассмотрения этой проблемы заключается в том, чтобы представить хелатный лиганд одним концом связанным с металлом. Тогда другой его конец не может уйти слишком далеко в сторону и вероятность того, что он будет связан с атомом металла, выше, чем если бы другой конец оказался замещенным независимой молекулой, которая должна была бы, следовательно, потребовать для себя значительно много большего объема раствора. Такой подход позволяет объяснить уменьшение хелатного эффекта с возрастанием размеров кольца. Если кольцо, которое должно образоваться, достаточно большое (семичленное или еще больше), то более вероятно, что другой конец молекулы лиганда, способной к образованию кольца,

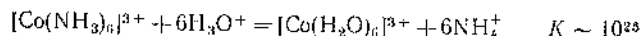
будет взаимодействовать со вторым атомом металла, а не подойдет к первому атому и замкнет цикл.

Интересным, но вполне понятным исключением в рассуждении, проведенном выше, является ион  $\text{Ag}^+$ , для которого характерно координационное число 2 в аминных лигандах с двумя связями  $\text{Ag}$  — лиганд, расположенными по одной оси. Для пяти- и шестичленных колец требование, чтобы один из углов был равен  $180^\circ$ , невыполнимо, а для циклов, достаточно больших, чтобы замкнуться вопреки наличию одного из углов  $180^\circ$ , вероятность замыкания кольца становится неизмеримо малой независимо от величины углов. Поэтому дважды координированный ион  $\text{Ag}^+$  не образует внутрикомплексных соединений. Однако существуют некоторые лиганды, подобные дифосфинам, которые образуют тетраэдрический комплекс с  $\text{Ag}^+$ , и в этом случае, естественно, внутрикомплексные циклы могут оказаться устойчивыми.

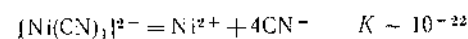
#### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ

##### 5.12. Введение

Известны многие реакции с участием комплексов, при которых изменяется состав координационной сферы. В эту категорию включают и такие реакции, в которых происходит образование комплексов из ионов металлов и лигандов, так как «некомплексные» ионы металла в действительности являются аква-комплексами. Склонность отдельных комплексов участвовать в реакциях, результатом которых является замена одного или нескольких лигандов внутри координационной сферы на другие лиганды, называют *лабильностью* комплекса. Такие комплексы, для которых реакции этого типа протекают очень быстро, называют *лабильными*, в то время как комплексы, для которых подобные реакции происходят медленно или же вообще не происходят, называют *инертными комплексами*. Важно отметить, что эти два выражения относятся к скоростям реакций и их не следует путать с выражением «устойчивый» и «неустойчивый», которые определяют термодинамическую тенденцию к существованию в условиях равновесия. Простым примером этого различия является комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , который может существовать в течение нескольких суток в кислой среде, так как его кинетическая инертность или отсутствие лабильности не соответствует его термодинамической неустойчивости, что подтверждает следующая константа равновесия:



Напротив, устойчивость  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  необычайно высока



но большую скорость обмена  $\text{CN}^-$ -ионов с мечеными  $\text{CN}^-$ -ионами, добавленными к раствору, не удастся измерить обычными методами. Найдено, что отсутствие какого-либо явного соответствия между термодинамической устойчивостью и кинетической лабильностью является общим правилом в химии, но несоответствие в этой области особенно важно.

В первом ряду переходных элементов фактически все октаэдрические комплексы, кроме комплексов  $\text{Cr}^{III}$  и  $\text{Co}^{III}$ , обычно лабильны, т. е. простые комплексы приходят в равновесие с добавляемыми лигандами, включая  $\text{H}_2\text{O}$ , настолько быстро, что реакции при использовании обычных методов кинетических измерений кажутся мгновенными. Комплексы  $\text{Cr}^{III}$  и  $\text{Co}^{III}$  подвергаются обмену лигандами при  $25^\circ$  с периодами полуобмена ( $T_{1/2}$ ) порядка нескольких часов, суток и даже недель, что, следовательно, делает их подходящими системами для подробных кинетических исследований и изучения механизма реакций. Некоторые факторы, ответственные за большие интервалы скоростей реакции, будут рассмотрены в дальнейшем (разд. 5.14, стр. 191).

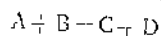
В последнее время все более возрастающее внимание было привлечено к подробному изучению реакций замены лигандов с объективным изучением деталей механизма, по которому происходят подобные реакции. И, несмотря на то что остается сделать весьма многое, все же удалось достигнуть некоторых успехов. Интервал систем, приемлемых для изучения, зависит от имеющихся экспериментальных методов. В настоящее время эти методы можно подразделить на три большие группы, для характеристики которых вообще используют скорости реакций и указывают время протекания реакции наполовину.

1. Статические методы ( $T_{1/2} \geq 1 \text{ мин}$ ).
2. Поточные методы, или методы быстрого смешивания ( $1 \text{ мин} \geq T_{1/2} \geq 10^{-3} \text{ сек}$ ).
3. Релаксационные методы ( $T_{1/2} \leq 0,1 \text{ сек}$ ).

В качестве более ясного определения понятий «инертный» и «лабильный» можно принять употребительное определение (слегка отличающееся от определения по Таубе), которое говорит, что комплексы относятся к инертным, если реакции с их участием можно изучать статическим методом. Статические методы принадлежат к классическим; в них реагирующие вещества смешивают просто сливанием растворов обоих соединений в сосуд, и ход реакции затем контролируют во времени, изучая какие-либо физические или химические характеристики (например, светопоглощение, выделение газа, изменение pH, изотопный обмен). Поточные методы, или

методы быстрого смешивания, осуществляют быстрым смешиванием (примерно в течение  $\sim 10^{-3}$  сек) реагентов и используют многие способы контроля, характерные для статических методов. Релаксационные методы относительно новы, и область их приложения для изучения механизмов превращений чрезвычайно быстро возрастает. Они основаны: а) на простом нарушении состояния равновесия в очень короткие промежутки времени (обычно резким повышением температуры или давления) и на последующем восстановлении состояния равновесия, причем для регистрации этого используют спектрофотометрическую или электронную аппаратуру, или б) на непрерывных возмущениях равновесия при помощи ультразвуковых колебаний или радиочастотных сигналов в магнитном поле (т. е. ЯМР). Последние методы пригодны для наблюдения наиболее быстрых реакций, а во многих случаях константы скорости вплоть до величины порядка  $10^{10}$  сек $^{-1}$  можно измерить для диффузионных процессов с использованием ультразвуковых методов.

Прямой результат кинетических исследований в лучшем случае может быть установление закона скорости, т. е. уравнения, показывающего как скорость  $v$  реакции при данной температуре и в данной среде зависит от концентраций реагентов. В выражение этого закона могут входить определенные константы  $k$ , называемые константами скорости. Так, закон скорости для реакции



может иметь вид

$$v = k_a [A] - k_{ab} [A][B] - k_{av} [A][B][H^+]^{-1}$$

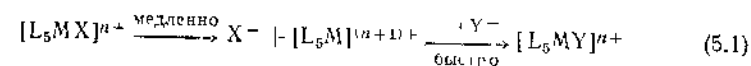
Это должно означать, что реакция протекает по трем определенным путям, на один из которых влияет  $[A]$ , на второй —  $[A]$  и  $[B]$ , а третий зависит от значения рН. Третье слагаемое в формуле показывает, что если этот путь осуществляется, то в образовании активного комплекса участвуют не только  $A$  и  $B$ , но также и  $OH^-$  (поскольку эта величина связана с  $H^+$  обратной зависимостью).

Конечной целью изучения скорости и механизма обычно является точная интерпретация закона скорости, так же как и определение точного механизма реакции. Под механизмом понимают действительное взаимодействие частиц с образованием активного комплекса и различные стадии, происходящие до или после образования активного комплекса\*.

\* Авторы не пытаются объяснить или подтвердить большинство теорий скорости реакций, которые должны лежать в основе обсуждения кинетики и механизма. Краткие определения были даны лишь как напоминание или в тех случаях, когда эти концепции особенно важны для последующего обсуждения. Читатели, не владеющие необходимыми элементарными сведениями по химической кинетике, могут ознакомиться с ними по обычным руководствам по физической химии или по отдельным книгам, указанным в списке литературы, особенно по книгам Эдварда и Кинга.

### 5.13. Возможные механизмы реакций замены лигандов

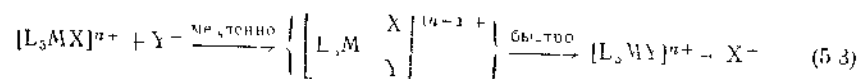
Можно рассмотреть два крайних случая таких реакций. Первый представляет собой механизм  $S_N1$ , в котором комплекс диссоциирует, теряя лиганды, причем свободные места в координационной сфере могут быть заняты новыми лигандами. Этот путь соответствует следующей схеме:



Особенность этого процесса заключается в том, что первая стадия, на которой происходит потеря  $X^-$ , протекает относительно медленно и, следовательно, определяет скорость всего процесса. Другими словами, как только это произошло, промежуточный комплекс, который лишь пятикоординирован, может почти мгновенно реагировать с новым лигандом  $Y^-$ . Закон скорости для такого процесса можно записать следующим образом:

$$v = k[L_5MX] \quad (5.2)$$

Если выполняется этот механизм, то скорость реакции с необходимостью прямо пропорциональна концентрации  $[L_5MX]^{n+}$  и не зависит от концентрации нового лиганда  $Y^-$ . Выражение  $S_N1$  означает мономолекулярное нуклеофильное замещение. Другим крайним случаем обмена лигандов является механизм  $S_N2$ . В этом случае комплекс образует семикоординированный активированный комплекс, который затем выбрасывает замещаемый лиганд, как это показано следующей схемой.



Если выполняется этот механизм, то скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации  $[L_5MX]^{n+}$ , умноженной на концентрацию  $[Y^-]$ , причем закон скорости можно записать в виде

$$v = k[L_5MX][Y^-] \quad (5.4)$$

Обозначение  $S_N2$  расшифровывается как бимолекулярное нуклеофильное замещение.

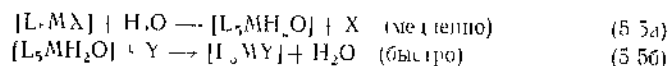
К сожалению, эти два крайних случая действительно являются предельными, и реальный механизм редко бывает настолько прост. Значительно правильнее считать, что, вероятно, в некоторой степени происходит образование связей, перед тем как разрыв прежних связей совершится окончательно, т. е. что в переходном состоянии частица не является ни пятикоординированной, ни частицей, в которой как уходящая, так и вступающая группы обе прочно

связаны в комплексе. Следовательно, будем пользоваться терминами  $S_N1$  и  $S_N2$  не для того, чтобы с необходимостью подразумевать крайние случаи, а лишь для того, чтобы описать механизмы, которые могут лишь только приблизительно соответствовать предельным случаям.

Сложность изложенного выше в том, что существование закона скорости типа (5.2) или (5.4) даже приблизительно *не гарантирует*, что реакция протекает по  $S_N1$ - или  $S_N2$ -механизму.

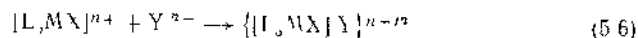
Это можно показать на трех наиболее важных примерах: 1) взаимодействие с растворителем, 2) образование ионных пар и 3) образование сопряженного основания.

1) *Взаимодействие с растворителем*. Большинство реакций с участием комплексов было изучено в водном растворе, когда вода сама является лигандом, который к тому же присутствует в высокой и по существу постоянной концентрации ( $\sim 55,5$  M). Следовательно, закон скорости (5.2) может выполняться, даже если реакция в действительности протекает по уравнениям



Более того, только на основании установленного закона скорости реакции нельзя сказать, какая реакция, (5.5a) или (5.5b), протекает в действительности по механизму  $S_N1$  или по механизму  $S_N2$ .

2) *Образование ионных пар*. Если реагирующий комплекс представляет собой катион, а вступающая в него группа является анионом, особенно если один из них или они оба несут большие заряды, то могут до некоторой степени образовываться ионные пары (или, как их также называют, *внешнесферные комплексы*) с константой равновесия  $K$



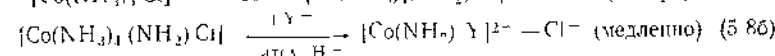
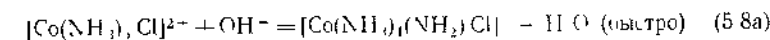
Эти константы равновесия можно вычислить теоретически или получить сопоставлением с измерениями на системах, в которых нет никаких последующих реакций, и они, как правило, лежат в интервале 0,1—20. Далее, если единственный путь, при котором  $[L_2MX]^{n+}$  и  $Y^{m-}$  могут реагировать со значительной скоростью, включает предварительное образование ионной пары, то закон скорости реакции может быть записан\* в виде

$$v = k'K[L_2MX][Y] = k''[L_2MX][Y] \quad (5.7)$$

\* Если положить строго, то скорость для такого процесса можно описать уравнением  $v = \frac{kK[L_2MX][Y]}{1 + K[Y]}$ , которое превращается в уравнение (5.7), когда  $K[Y] \ll 1$ , поэтому, если  $[Y]$  можно сделать достаточно большой (скажем  $\sim 1$  M) и если  $K$  составляет  $\sim 0,1$ , тщательные измерения могут привести к кинетическим

Однако только *кинетические* исследования могут привести к закону скорости типа (5.4), и лишь при помощи дополнительных опытов можно выяснить действительно ли относится реакция к типу  $S_N2$  в смысле уравнения (5.3) или она протекает с образованием ионной пары. Даже если будет обнаружено, что ионная пара образуется (и это часто можно установить), вопрос о том, как ионная пара преобразуется в новый комплекс, остается без ответа, поскольку могут наблюдаться в равной мере реакции  $S_N1$ ,  $S_N2$  или реакции с участием растворителя.

3) *Образование сопряженного основания*. Всякий раз, когда обнаруживают, что закон скорости включает зависимость от  $[OH^-]$ , встает вопрос, действительно ли  $OH^-$  взаимодействует с ионом металла, давая  $S_N2$ -реакцию в смысле уравнения (5.3), или же эта зависимость является кажущейся, поскольку ион гидроксила сначала быстро реагирует с лигандом, отбирая у него протон, причем образуется сопряженное основание (CB от conjugate base), которое уже затем вступает в реакцию, представленную следующими схемами



В тех случаях, когда реакция (5.8b) протекает по механизму  $S_N1$ , общий механизм, представленный двумя уравнениями, (5.8a) и (5.8b), называют  $S_N1CB$ -механизмом. Естественно, что в тех случаях, когда нет ни одного протонируемого атома водорода (или, если известно, что процесс, подобный (5.8a), происходит слишком медленно), появление  $[OH^-]$  в уравнении закона скорости реакции, вероятно указывает, что процесс протекает по механизму  $S_N2$ .

Можно отметить, что закон скорости часто выражают, используя  $[H^+]$ , аналитичным трюком, член в знаменателе для гипотетической реакции  $A \rightarrow B + C + D$  приведенному выше. Следует иметь в виду, что это эквивалентно использованию  $[OH^-]^n$ , так как

$$k[H^+]^{-n} = k'K_{H_2O}^n[OH^-]^n$$

#### 5.14. Водный обмен и образование координационных соединений из аква-комплексов

Наши знания о водном обмене основаны почти исключительно на данных релаксационных измерениях, так как почти все такие реакции протекают с очень большой скоростью. В качестве важного

довода против простого би-молекулярного механизма. Для водных растворов такие опыты редко выполняли по водным растворителям, где значения  $K$  могут стать большими, это, вообще говоря, выполнимо.



и специфического случая рассмотрим сначала скорости превращений, при которых аква-ионы обмениваются молекулами воды с водой-растворителем. Исключая случаи  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  с временем полубмена  $T_{1/2} \sim 3,5 \cdot 10^5$  сек и энергией активации 27 ккал/моль и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , который еще прочнее ( $E_{\text{акт}} \approx 33$  ккал/моль), все эти реакции принадлежат к числу быстрых реакций, как показано на рис. 5.5. Надо отметить, что хотя они все относятся к «быстрым»

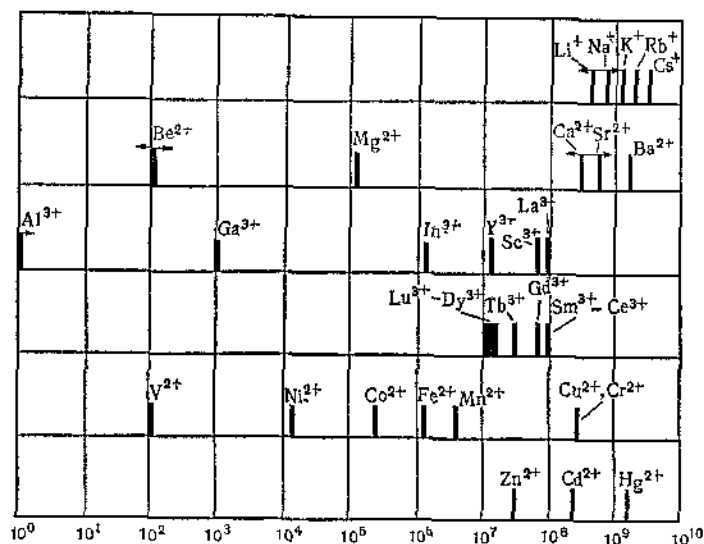


Рис. 5.5 Типичные константы скорости ( $\text{сек}^{-1}$ ) замещения во внутренней сфере  $\text{H}_2\text{O}$  для разнообразных аква-ионов.

реакциям, тем не менее по значению констант они охватывают интервал в несколько десятков порядков, поэтому эти данные являются удобным материалом для обсуждения вопроса, какие же факторы влияют на скорость реакций близких комплексов ионов разных металлов.

Во-первых, при рассмотрении ионов щелочных и щелочноземельных металлов можно наблюдать влияние их размера и заряда. В пределах каждой группы скорость обмена возрастает с увеличением размера, а для ионов  $\text{M}^+$  и  $\text{M}^{2+}$  (близких по размеру) у иона с меньшим зарядом обмен происходит намного быстрее. Поскольку прочность связи  $\text{M}-\text{OH}_2$  должна увеличиваться с возрастанием заряда и уменьшаться с увеличением размера иона металла, эти соотношения свидетельствуют о том, что переходное состояние для реакций обмена достигается разрывом  $\text{M}-\text{OH}_2$  связи

значительно чаще, чем образованием новой связи, т. е. что механизм приближается к предельному случаю реакций  $\text{S}_{\text{N}}1$ . Следует отметить, что аналогичное уменьшение лабильности с постепенно возрастающим формальным зарядом имеет место в ряду  $\text{AlF}_6^{3-} > \text{SiF}_6^{2-} > \text{PF}_6^- > \text{SF}_6$ . И в этом случае следует предположить, что обмен (как и другие реакции) частиц такого рода протекает по  $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму.

С другой стороны, если обратиться к рис. 5.5, можно увидеть, что другие ряды соединений, т. е. ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ), ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) и ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), также подчиняются правилам о связи радиуса с механизмом реакций. Существуют различные случаи, в которых два иона, будучи приблизительно одного размера, все же не подчиняются указанным правилам о связи механизма с величиной заряда, т. е. ион, несущий значительно больший заряд, вступает в реакции обмена быстрее. Хотя такие исключения и могут быть обусловлены различиями в координационных числах, это не достоверно.

Следует также отметить, что для двухзарядных ионов переходных металлов не особенно хорошо выполняются правила о связи размера и заряда с механизмом процесса. В этом случае действуют по меньшей мере два дополнительных фактора. Для  $\text{Cu}^{2+}$  координационный многогранник не является правильным октаэдром, скорее всего две связи его намного длиннее и менее прочны, чем остальные четыре (см. разд. 29 И.3). Как следствие этого возрастает и скорость обмена. Во-вторых, для большинства ионов переходных металлов скорость реакций обмена лигандов находится под влиянием изменения энергии  $d$ -электронов, так же как изменения в координации связаны как с координацией в исходном реагенте, так и с координацией в переходном состоянии. Это всегда вызывает увеличение энергии активации и, следовательно, уменьшение скорости, но абсолютная величина этого влияния не связана монотонной зависимостью с атомным номером; чаще она изменяется несистематически при переходе от одного иона к другому. Характер этих процессов будет объяснен позже, когда будет рассмотрено электронное строение переходных металлов (гл. 26).

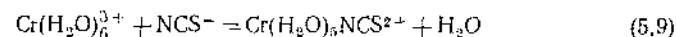
Обширные исследования скорости процессов, при которых гидратированный ион взаимодействует с лигандом, образуя комплекс, привели к следующим ценным выводам:

1) Скорость реакций для данного иона обнаруживает малую зависимость или совсем (менее чем в 10 раз) не зависит от идентичности лигандов.

2) Скорость реакций для каждого иона практически та же, что и скорость обмена воды для этого иона, причем обычно примерно в 10 раз меньше.

Считают, что единственное разумное объяснение этих фактов заключается в том, что реакции образования комплекса протекают в две стадии, причем первая заключается в образовании связи гидратированный ион — лиганд, т. е. внешнесферного комплекса, которая сопровождается элиминированием  $H_2O$  из гидратированного иона, происходящим точно так же, как и обмен молекулами воды. Если наблюдаемые константы скорости и отличаются от вычисленных констант образования ионных пар, то получаются величины, очень близкие к константам скорости водного обмена, вообще в пределах точности вычисленных констант образования ионных пар. Более того, найдено, что энергия активации и энтропия по существу одинаковы для обоих процессов.

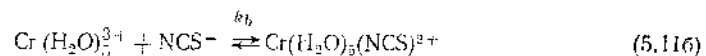
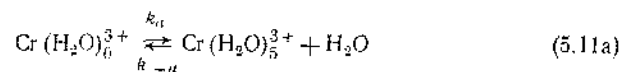
Уравнение (5.9) представляет собой одну из реакций медленного образования комплекса, которая изучена подробно:



Ее скорость определяется уравнением

$$v = [Cr(H_2O)_6^{3+}][NCS^-](k_1 + k_2[H^+]^{-1} + k_3[H^+]^{-2}) \quad (5.10)$$

откуда можно сделать вывод, что существуют три принципиальных пути превращения, в которых реагирующими частицами являются  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}$  и  $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$ . Зависимость от  $[NCS^-]$  сама по себе не гарантирует, что реакция идет по механизму  $S_N2$ , так как к тому же выражению закона скорости реакции (если использовать для второго и третьего выражений соответствующие гидроксо-комплексы) приводит и следующая схема превращений:

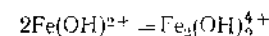


при условии\*, что  $k_{-a} \gg k_b[NCS^-]$ . Действительно, это справедливо, поскольку скорость водного обмена примерно в 25 раз больше, чем скорость реакции (5.9). Следовательно, закон скорости реакции не позволяет с чисто алгебраической точки зрения различить  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы. Однако установлено также, что относительные величины констант скорости в выражении (5.10) образуют ряд  $k_3 > k_2 > k_1$ . Этот порядок согласуется с механизмом  $S_N1$ , но не соответствует  $S_N2$ .

Процесс водного обмена у иона металла (или процесс элиминирования) должен определять основную скорость на ранних этапах

\* Этот хорошо известный вывод для такого типа последовательных реакций разбирается в руководствах по химической кинетике.

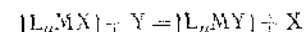
гидролитической полимеризации многих ионов металлов. Так, константа скорости для реакции



равна  $4,5 \cdot 10^2 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  при  $25^\circ$ , и, если учитывать неблагоприятное влияние одинаковых зарядов на образование частицы, эта величина находится в согласии с константой скорости водного обмена для  $Fe(OH)^{2+}$ , а именно с величиной  $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$  при  $25^\circ$ .

### 5.15. Реакции обмена лигандов в октаэдрических комплексах

Общее уравнение для реакций обмена лигандов можно записать в следующем виде:



В водном растворе чрезвычайное значение имеет специфический случай, когда  $Y$  представляет собой  $H_2O$  (или  $OH^-$ ). Вероятно, существует небольшое число (если только они вообще существуют) реакций, в которых  $X$  замещается сначала не молекулами  $H_2O$ , а другими лигандами, которые обычно вступают в комплекс, замещая воду. Следовательно, наше обсуждение будет ограничено почти исключительно рассмотрением реакций *акватации* или *гидролиза*.

Скорость гидролиза амминных комплексов кобальта(III) зависит от pH и в целом подчиняется закону скорости

$$v = k_A[L_5CoX] + k_B[L_5CoX][OH^-] \quad (5.12)$$

Вообще,  $k_B$  (для основного гидролиза) примерно в  $10^5$ — $10^6$  раз отличаются от  $k_A$  (для кислотного гидролиза). Интерпретация этого закона скорости вызвала огромное число экспериментальных исследований и обсуждений, однако до сих пор не достигнуто сколько-нибудь удовлетворительного полного или вообще приемлемого объяснения. В дальнейшем можно коснуться немногих основных аспектов этой задачи.

**Кислотный гидролиз.** Обратимся сначала к выражению  $k_A[L_5CoX]$ . Поскольку входящим лигандом является  $H_2O$ , концентрация которой велика ( $\sim 55,5 M$ ), и он действует как постоянный фактор, закон скорости ничего не может сказать нам о порядке реакции по отношению к воде; должен быть найден какой-то другой способ, позволяющий решить, протекает ли этот процесс по  $S_N1$ - или  $S_N2$ -механизму.

Среди большинства тщательно изученных систем выполнением работы по системам, включающим  $[Co(NH_3)_5X]$ . Известны разнообразные данные, некоторые из которых благоприятствуют преимущественно механизму  $S_N1$ , но, вероятно, этот вопрос не следует считать окончательно решенным. Чтобы проиллюстрировать ту

работу, которая должна быть выполнена, необходимо учесть следующее:

1) Изменение скорости при идентичных X хорошо коррелируется с изменением термодинамической устойчивости комплексов. Это указывает, что разрыв связи Co—X имеет большое значение в образовании переходного состояния.

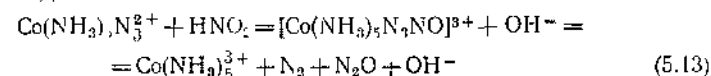
2) В ряде комплексов, где X представляет собой карбоксилат-ион, существует не только корреляция более высоких скоростей с более низкой основностью RCOO<sup>-</sup>-групп, но и *отсутствует* какое-либо снижение констант, обусловленное возрастающими размерами R, помимо того, которое вытекает из влияния основности. При S<sub>N</sub>2-механизме возросшие размеры R должны вызывать уменьшение скорости, по меньшей мере в том случае, если атака происходит с той стороны, где расположена группа, хотя не исключена возможность атаки с *противоположной* стороны.

3) В случае, когда X=H<sub>2</sub>O, т. е. для реакции водного обмена, была измерена зависимость скорости реакции от давления и было найдено, что объем активации равен -1,2 мл/моль. Этот результат с определенностью исключает преобладающее течение реакции по S<sub>N</sub>2-механизму, но он также и не согласуется достаточно удовлетворительно с предельным случаем S<sub>N</sub>1-механизма. В гораздо большей степени он отвечает переходному состоянию, в котором первоначальная связь Co—OH<sub>2</sub> уже довольно сильно растянута еще до того, как начинается образование новой связи Co—OH<sub>2</sub>, т. е. лишь приближается к S<sub>N</sub>1-механизму.

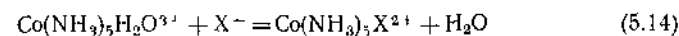
4) В предельном случае S<sub>N</sub>1-механизма должен появиться пятикоординированный промежуточный ион [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>, и его свойства не должны зависеть от свойств частицы, из которой он образовался. В исследованиях, когда для удаления ионов Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> были использованы ионы Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Tl<sup>3+</sup>, которые обладают высоким сродством к этим галогенид-ионам, было изучено соотношение H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> в продукте реакции. Для истинного промежуточного Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup> это отношение должно быть >1 и константа не зависит от лиганда X. В случае Hg<sup>2+</sup> в качестве катиона, способствующего реакции, для всех трех ионов [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>X]<sup>3+</sup> наблюдалось отношение 1,012, что указывает на существование Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup> в качестве промежуточного продукта. Однако для Ag<sup>+</sup> это отношение изменяется (1,009; 1,007; 1,010), указывая, что Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup> в этом случае не существует в качестве независимой частицы. Для Tl<sup>3+</sup> получены значения 0,996, 0,993 и 1,003, что свидетельствует о значительном отклонении от чистого диссоциативного механизма. Если предположить, что ни с одним из катионов, способствующих обмену, разрыв существующей связи не происходит, пока не образуется переходное состояние, то можно утверждать, что эти данные благоприятствуют осуществ-

влению S<sub>N</sub>2-механизма, но остается без ответа вопрос: какая из молекул воды участвует в происходящей гидратации — из основной массы растворителя или же из координационной сферы иона металла, участвующего в обмене? Следовательно, подобно многим другим вопросам механизма и эта сторона ненадежна при интерпретации.

5) Способ образования Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup> был найден [18] при использовании реакции (5.13), в которой азид-ион применяли в качестве шестого лиганда

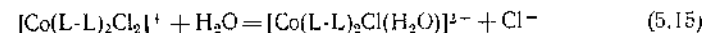


Были изучены относительные скорости этого процесса с разнообразными анионами, например Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, и с H<sub>2</sub>O. Обнаружено близкое соответствие экспериментальных данных с результатами, полученными для реакции



и, следовательно, доказано, что реакция (5.14) также протекает с образованием промежуточного катиона Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup> или какой-то другой частицы с аналогичной реакционной способностью. В соответствии с микрообратимостью это промежуточное состояние должно участвовать в реакции, обратной процессу (5.14), т. е. в процессе гидролиза. Тем не менее известны другие экспериментальные данные [19], рассмотрение которых показывает, что обычный гидролиз (например, гидролиз [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) *не может* протекать через такое же промежуточное состояние, как состояние, возникающее при окислении [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N]<sup>2+</sup>.

Для реакции (5.13), в которой L-L представляет собой бидентатный амин, было найдено, что скорость возрастает с ростом объема лиганда, — результат, который противоречит S<sub>N</sub>2-механизму, но согласуется с механизмом S<sub>N</sub>1



Другой, широко изученной группой реакций является гидролиз соединений *транс*-[Co<sup>III</sup>en<sub>2</sub>AX], для которых замещаемой группой является лиганд X. Исследованы изменения скорости реакций и стереохимии (*цис* или *транс*) продуктов как функции от природы A, и установлены определенные соотношения информационного характера. Если A представляет собой NH<sub>3</sub> или NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, то данные свидетельствуют о механизме S<sub>N</sub>2, в то время как для A=OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup> и NCS<sup>-</sup> возможен механизм S<sub>N</sub>1. Определение типа механизма в этих случаях сильно зависело от детального рассмотрения стереохимических возможностей промежуточного или активного комплекса и, следовательно, было косвенным, хотя, вероятно, и достаточно достоверным по своей природе.

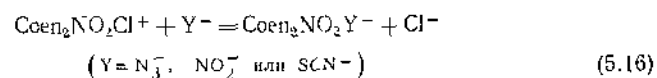
**Основной гидролиз.** Интерпретация второго члена уравнения, например (5.12), вызвала также много споров. Естественно, его можно трактовать как выражение истинного  $S_N2$ -процесса, при котором  $OH^-$  осуществляет нуклеофильную атаку на  $Co^{III}$ . Однако также следует рассмотреть возможность и  $S_N1CB$ -механизма, обсужденного ранее. С другой стороны, имеются аргументы в пользу обоих процессов и определенная вероятность того, что механизм может изменяться для различных комплексов, но все же механизм  $S_N1CB$  кажется вообще более вероятным.

В некоторых случаях, на основании изучения пространственных эффектов и из зависимости скоростей от нуклеофильности уходящих групп достаточно определенным кажется механизм  $S_N1CB$ . Другим аргументом, использованным для подтверждения механизма  $S_N1CB$  вообще, служит то положение, что нет никаких причин считать, что  $OH^-$  является единственным способным к электрофильной атаке на металл, поскольку при реакциях плоских квадратных комплексов (см. ниже) оказывается, что он отчетливо проявляет слабую нуклеофильность по отношению к  $Pt^{II}$ .

$S_N1CB$ -механизм естественно требует, чтобы реагирующий комплекс обладал по меньшей мере одним протонируемым атомом водорода у остающегося лиганда и чтобы скорость реакции удаления протона была достаточно большой по сравнению со скоростью замены лиганда. Обнаружено, что скорости протонного обмена во многих комплексах, склонных к быстрому основному гидролизу, в действительности примерно в  $10^3$  раз выше, чем сам гидролиз (например, в  $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$  и  $Coen_2NH_3Cl^{2+}$ ).

Тот факт, что основной гидролиз протекает быстрее кислотного (например, при простой гидратации), можно объяснить при помощи  $S_N1CB$ -механизма, так как  $NH_2^-$ -группа в сопряженном основании может быть донором своей пары электронов на орбитали металла, компенсируя, следовательно, координационно ненасыщенному иону металла в активном комплексе (или в переходном состоянии, в зависимости от того, какое для него предположено время жизни) частично его электронодефицитность. Однако известны некоторые случаи, подобные  $Cr(NH_3)_3^{3+}$ , в которых  $OH^-$  не вызывает заметного ускорения гидролиза, но объяснения этому еще не найдено.

Следует отметить, что в пользу  $S_N1CB$ -механизма свидетельствуют некоторые результаты, полученные в неводных растворителях. Так, реакция типа

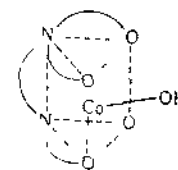


в диметилсульфоксиде протекает медленно, с периодом протекания

наполовину порядка часов, однако при добавлении следовых количеств  $OH^-$  или пиперидина периоды протекания реакций наполовину уменьшаются до минут. Поскольку было также показано, что реакция  $Coen_2NO_2OH^+$  с  $Y^-$  осуществляется медленно, отпадает  $S_N2$ -механизм, включающий этот катион в качестве промежуточной стадии, и в этом случае преобладает истинный механизм с образованием сопряженного основания.

Дополнительные интересные доказательства в пользу сопряженных оснований (несмотря на то что они не имеют отношения к выяснению того, происходит ли гидролиз по  $S_N1$ - или  $S_N2$ -механизму) были получены при изучении [20] активности  $OON^-$  в основном гидролизе. Поскольку  $OON^-$  более слабое основание, но имеет большую нуклеофильность по отношению к иону металла, чем  $OH^-$ , основной гидролиз под действием  $OON^-$  должен протекать значительно медленнее (по сравнению с  $OH^-$ ), если его роль заключается в образовании сопряженного основания при удалении протона, но быстрее, если он атакует металл по истинному  $S_N2$ -механизму. Экспериментальные данные подтверждают первую точку зрения.

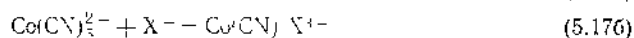
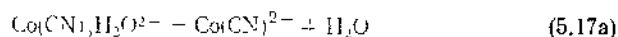
В заключение следует сказать, что для комплексов, не имеющих протонируемого водорода, в соответствии с  $S_N1CB$ -механизмом не может ускоряться обмен под действием оснований. Это в общем справедливо (как, например, для 2,2'-дипиридинных комплексов), но существует небольшое число примеров, в которых тем не менее наблюдается реакция первого порядка по  $OH^-$ . Одним из таких примеров служит гидролиз  $Co(ЭДТК)^-$  ионами  $OH^-$ . Было предположено образование семикоординационного промежуточного комплекса (5.XXXVII), поскольку также было найдено, что комплекс рацемизуется со скоростью первого порядка по  $OH^-$ , но со скоростью больше, чем скорость гидролиза. Семикоординационное промежуточное состояние может опять переходить в  $Co(ЭДТК)^-$  без гидролиза, но с сопутствующей рацемизацией



5 XXXVII

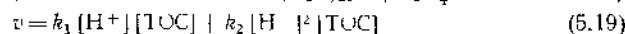
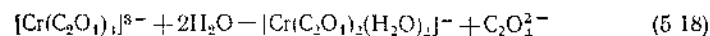
**Реакции перехода из акво-формы в ацидо-форму (анаии).** Известны реакции, при которых анион заменяет воду в координационной сфере. Попытки различить  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы вообще оказались безуспешными вследствие таких усложнений процесса,

как образование ионных пар или очень небольшая скорость перехода (анаии) по сравнению с водным обменом. Чтобы избежать влияния образования ионных пар, можно использовать анионные комплексы; очень подходящим для исследований оказался ион  $\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ . Классическими методами было показано [21], что реакция (5.17) протекает главным образом по приближающемуся к пределу  $S_{\text{N}}1$ -механизму, с промежуточным образованием  $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$ , обладающим достаточно большой продолжительностью жизни, чтобы различить лиганды, присутствующие в растворе

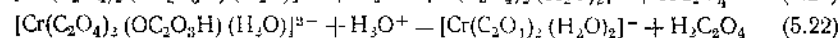
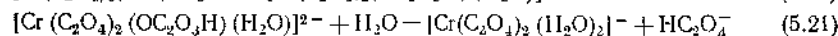
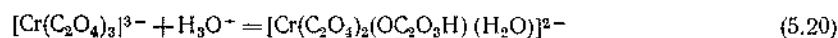


#### 5.16. Некоторые дополнительные соображения

**Некоторые реакции внутрикомплексных соединений.** Изучено большое число реакций трисоксалатохром(III)-иона  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и выяснена интересная и более детальная картина механизмов реакции. Найдено, что гидролиз подчиняется следующему выражению закона скорости реакции [трисоксалатохром(III)-ион обозначен как  $\text{TOC}$ ]:



Этот закон скорости согласуется (хотя и не совсем обоснованно) с такой последовательностью превращений:



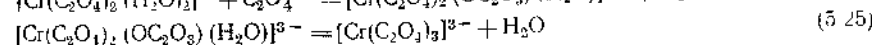
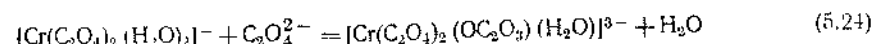
Предполагают, что реакция (5.20) быстро достигает равновесия, чем и объясняется наличие  $[\text{H}^+]$  в обоих членах уравнения закона скорости. В таком случае реакции (5.21) и (5.22) являются альтернативными конкурирующими путями завершения реакции. Следовательно, обе константы  $k_1$  и  $k_2$  представляют собой произведения константы равновесия (5.20) на константы скоростей реакций (5.21) и (5.22).

Была также изучена реакция, обратная реакции (5.18), и установлено, что она описывается законом скорости

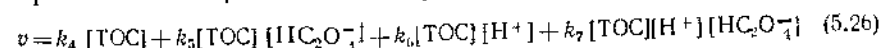


Такому случаю отвечает механизм, предполагающий быстрое присоединение  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (5.24), за которым следует медленная стадия

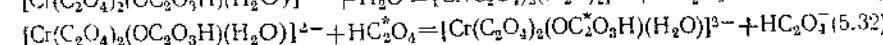
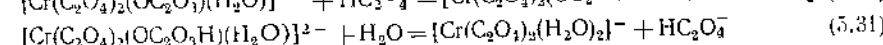
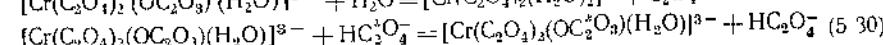
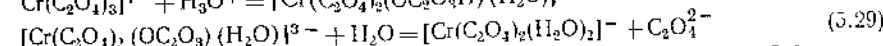
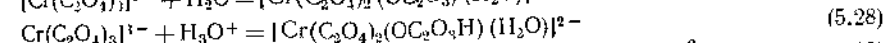
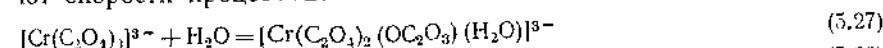
замыкания внутрикомплексного (хелатного) кольца (5.25), которая определяет скорость процесса в целом:



Промежуточные продукты с одним разомкнутым кольцом, предположенные выше, были постулированы также и для механизма обмена лигандов, который изучался с использованием оксалата  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , меченного  $^{14}\text{C}$ . Закон скорости для обмена в области pH 2—6 при 65—85° выражается следующим образом:



Для объяснения этого предположили существование двух быстро устанавливающихся равновесий, (5.27) и (5.28), и четырех медленных конкурирующих реакций, (5.29) — (5.32), которые определяют скорости процессов:



Стадии (5.29) и (5.31) соответствуют обратным реакциям, которые протекают быстро [причем константа равновесия для реакции (5.18) при 32° равна  $\sim 10^{-6}$ ]. Необходимо отметить, что стадия (5.31) идентична реакции (5.21) и правильность обоих постулированных механизмов доказывается тем, что экспериментальные значения  $k_1$  и  $k_6$  в пределах точности опытов совпадают.

Еще одной реакцией с участием  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  является рацемизация одного из оптических изомеров. Обнаружено, что рацемизация происходит много быстрее, чем осуществляется обмен оксалат-ионов, поскольку полная рацемизация происходит в таких условиях, при которых не удается обнаружить заметного обмена лигандов. Следовательно, рацемизация должна наблюдаться без освобождения лиганда. Этот аспект химии  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  будет рассмотрен в дальнейшем при общем обсуждении рацемизации трис-внутрикомплексных соединений.

**Рацемизация трис-внутрикомплексных соединений.** Существует большое число случаев, помимо  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , для которых известно, что рацемизация трис-внутрикомплексных соединений наблюдается без полного отрыва какого-либо лиганда. Для этих

процессов были рассмотрены несколько возможных механизмов, важнейшие из которых заключаются в 1) тригональном смещении, 2) тетрагональном смещении и 3) механизме с пятикоординатным промежуточным состоянием. В двух первых не происходит разрыва каких-либо связей. Эти механизмы схематически показаны на рис. 5. 6.

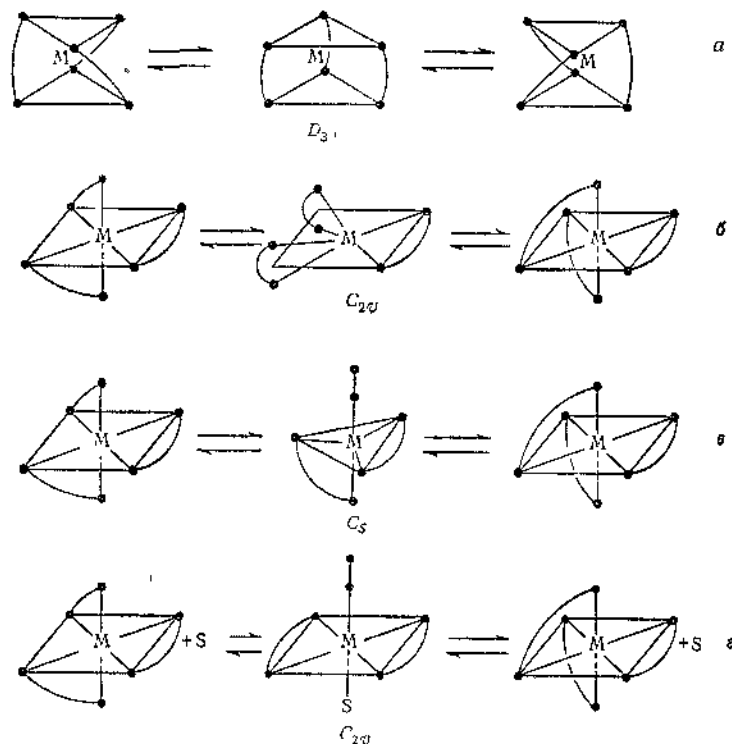


Рис. 5.6. Схемы четырех возможных механизмов внутримолекулярной рацемизации трис-хелатных комплексов

a — тригональное смещение, б — тетрагональное смещение, в — раскрытие кольца и промежуточное образование тригональной бипирамиды, г — раскрытие кольца и промежуточное образование октаэдрической конфигурации, сольватированной растворителем

По данным исследований перегруппировок разнообразных трис-β-кетоенолятных комплексов методами ЯМР [22] можно сделать вывод, что рацемизация и другие реакции изомеризации должны происходить при образовании пятикоординатного промежуточного состояния. Для изученных комплексов переходных металлов, вероятно, обе реакции, предполагающие скручивание комплексов,

обладают относительно высокими энергиями активации. Однако не исключено, что для комплексов непреходных элементов (когда вклад энергии стабилизации за счет *d*-орбиталей отсутствует) с прочными связями между металлом и лигандом предпочтительным может оказаться один из механизмов, связанных с деформацией комплекса.

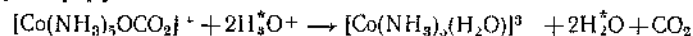
В литературе, кажется, обсуждался единственный механизм, приведенный на рис. 5.6, в, который протекает с раскрытием цикла; вместе с тем может показаться, что механизм, представленный схемой 5.6, г, имеет некоторые достоинства. Он исключает как потерю энергии стабилизации *d*-орбиталей, так и потерю энергии связи при условии, что растворитель обладает донорными свойствами. В действительности он отличается от первых трех тем, что промежуточное состояние может обладать некоторой продолжительностью жизни, т. е. может быть настоящим химическим соединением и соответствовать скорее седловидной точке, чем максимуму на энергетической кривой. Три других промежуточных состояния с большей вероятностью представляют собой активированные комплексы, т. е. соответствуют максимумам на энергетических кривых.

При рацемизации  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  механизм, вероятно, относится к типу механизма с раскрытием цикла, так как было показано, что все атомы кислорода оксалат-ионов обмениваются с водой-растворителем со скоростью, большей, чем скорость обмена оксалат-ионов, но почти равной скорости рацемизации. Несмотря на то что для этого предложен механизм в (рис. 5.6), кажется, что и механизм г также весьма возможен, причем, вероятно, он включает образование того же промежуточного соединения, что и в уравнении (5.27), используя свойства воды как лиганда.

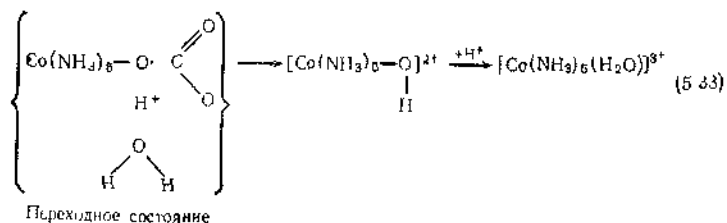
Трис-внутрикомплексные соединения рацемизируются иногда с измеримой скоростью и в твердом состоянии. Было изучено [23] влияние давления на скорость рацемизации  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , причем было обнаружено, что скорость *возрастает* с ростом давления, и получено значение объема активации около  $-1,5$  мл/моль. Поскольку кажется невероятным, хотя и не абсолютно невозможным, чтобы промежуточное состояние, приведенное для механизма на рис. 5.6, в, привело к таким результатам, предположили, что в этом случае процесс протекает по схемам, подобным изображенным на рис. 5.6, а или 5.6, б.

**Электрофильная атака лигандов.** Известны некоторые реакции, при которых обмен лигандов не включает стадий разрыва связей металл — лиганд, а вместо этого осуществляется разрыв связей внутри самих лигандов и новое образование связей. Одним из хорошо известных процессов такого рода является гидролиз карбонато-комплексов. При использовании меченой воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  было обнаружено, что в ходе реакции  $^{18}\text{O}$  совершенно не вступает в координа-

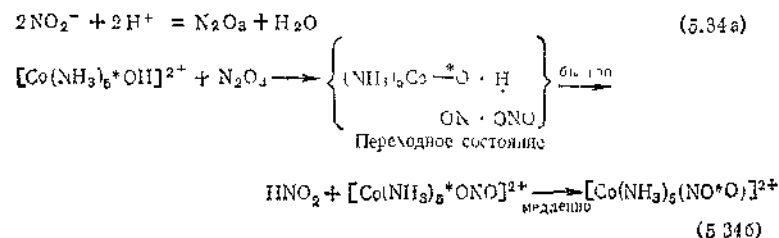
ционную сферу иона



Наиболее вероятный путь протекания этой реакции — атака протоном атома кислорода, связанного с Co, с последующим выбрасыванием  $\text{CO}_2$ , завершающимся протонированием гидроксо-комплекса [уравнение (5.33)]



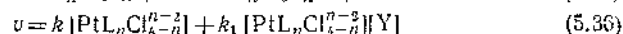
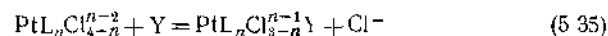
Аналогично исследование реакции  $\text{NO}_2^-$  с пентаминикобальт(III)-ионом при помощи меченых атомов показало, что кислород, первоначально содержащийся в  $\text{H}_2\text{O}$ , неожиданно оказывается связанным с  $\text{NO}_2^-$ . Этот поразительный результат можно объяснить рядом последовательных реакций (5.34)



### 5.17. Плоские квадратные комплексы

Механизм реакции замены лиганда. Для плоских квадратных комплексов проблемы механизма проще и, следовательно, более понятны. Можно ожидать, что четырехкоординированные комплексы будут более склонны к реакциям  $S_N2$ -механизма, чем октаэдрические комплексы, и обстоятельным изучением комплексов  $\text{Pt}^{II}$  было показано, что это действительно так.

Для реакции типа (5.35) в водных растворах закон скорости принимает общую форму, данную уравнением (5.36). Полагают, что второй член уравнения соответствует истинной  $S_N2$ -реакции Y с комплексом



в то время как первый член представляет собой двухстадийный процесс, в котором один  $\text{Cl}^-$  сначала заменяется  $\text{H}_2\text{O}$  (вероятно, также по  $S_N2$ -механизму) со скоростью, определяющей общую скорость процесса, а затем относительно быстро происходит замена  $\text{H}_2\text{O}$  на Y.

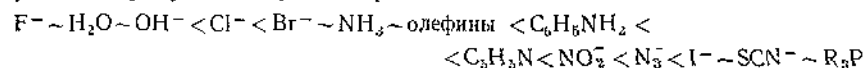
Было найдено, что скорость реакции (5.35) в ряду четырех комплексов, в которых  $\text{L} = \text{NH}_3$  и  $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ , меняется лишь в два раза. Это необычно малое изменение, так как заряд на комплексе изменяется от 2— до 1+ при изменениях n от 0 до 3. Поскольку разрыв связи  $\text{Pt} - \text{Cl}$  в этом ряду должен становиться все более затрудненным, в то время как притяжение атомом платины нуклеофильной частицы должно возрастать в том же порядке, фактическое постоянство в скорости свидетельствует в пользу  $S_N2$ -механизма, при котором как разрыв связи  $\text{Pt} - \text{Cl}$ , так и образование связи  $\text{Pt} - \text{OH}_2$  имеют сопоставимое значение.

Вопрос о том, следует ли рассматривать пятикоординированную частицу  $\text{PtL}_n\text{Cl}_{4-n}\text{Y}$  как химическое промежуточное соединение или только как активный комплекс, остается без ответа. Поскольку исходный комплекс обладает незанятой орбиталью валентного уровня, с которой может быть образована пятая связь  $\text{Pt} - \text{лиганд}$  (см. в разд. 30.И.1 обсуждение пяти- и шестикоординационных комплексов  $\text{Pt}$ , которые удается выделить), то и первая возможность требует дополнительного рассмотрения.

Интересно, что скорости реакции в ряду комплексов  $[\text{MCl}(\text{o-толил})(\text{PEt}_3)_2]$  с пиридином чрезвычайно меняются при изменении металла M. Относительные скорости для Ni, Pd и Pt равны  $5 \cdot 10^6 : 10^5 : 1$ , что, как кажется, находится в согласии с относительной легкостью, с которой ионы этих металлов увеличивают свое координационное число от 4 до 6, как это можно заключить из их общей химической характеристики.

Несмотря на то что до сих пор мало что сделано для прямого доказательства, считают, что, вероятно,  $S_N2$ -механизм пригоден для реакций плоских квадратных комплексов, отличающихся от комплексов  $\text{Pt}^{II}$ , т. е. для комплексов  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Rh}^I$ ,  $\text{Ir}^I$  и  $\text{Au}^{III}$ .

По нуклеофильной силе [т. е. по величине констант скорости  $k_1$  в уравнении (5.36)] лиганды, участвующие в реакции замещения у  $\text{Pt}^{II}$ , образуют следующий ряд.

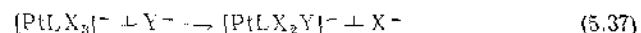


Этот порядок нуклеофильности по отношению к  $\text{Pt}^{II}$  был предметом многочисленных дискуссий. Ясно, что он несколько не связан с порядком основности по отношению к протону, так же как и не отражает простых электростатических эффектов. Он отличается также и от порядка, обнаруженного для процессов, которые имеют место при нуклеофильной атаке других частиц. Из свойств лигандов

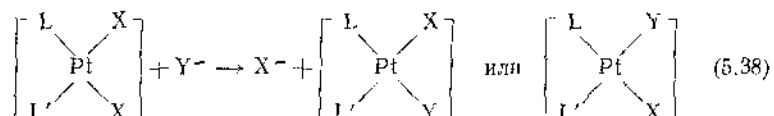


этого ряда, очевидно, наиболее верно отражены поляризуемость и окисляемость.

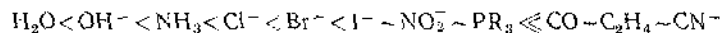
**Транс-влияние.** Это влияние представляет собой специфическую особенность реакций замещения лигандов в плоских квадратных комплексах, которое имеет много меньшее значение для октаэдрических комплексов, за исключением тех особых случаев, когда лигандами являются CO (или NO) или когда есть M=O- или M≡N-связи (см., например, разд. 30.Г.9). Большинство работ было выполнено с комплексами Pt<sup>II</sup>, число и разнообразие которых велико и у которых довольно удобная для измерений скорость реакций. Рассмотрим общее уравнение (5.37):



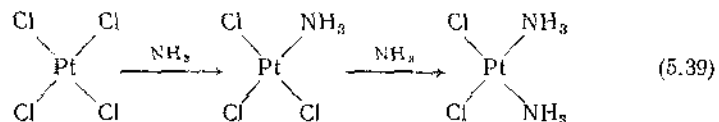
В пространственном отношении возможны два продукта реакции с *цис*- и *транс*-ориентацией Y относительно L. Обнаружено, что относительные соотношения и *цис*- и *транс*-продуктов в заметной мере зависят от L. Более того, реакцией типа (5.38) можно получить один или оба изомера. Найдено, что как для этих двух типов реак-



ций, так и для других довольно обширный ряд лигандов можно расположить в определенном порядке в соответствии с их способностью к замещению в *транс*-положение к уже имеющемуся такому же лиганду. Это необычное явление известно под названием *транс-эффекта (транс-влияния)*\*. Такой ряд лигандов имеет следующий вид:



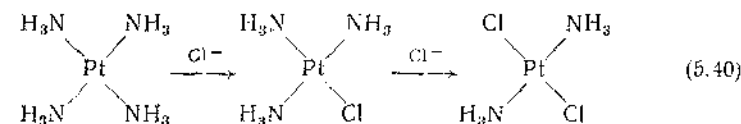
Ряды *транс*-эффектов оказались очень полезными в усовершенствовании известных синтетических методов и в разработке новых. В качестве примера можно рассмотреть синтез *цис*- и *транс*-изомеров  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ . Синтез *цис*-изомера был выполнен обработкой аммиаком  $[PtCl_4]^{2-}$ -иона [уравнение (5.39)]. Поскольку  $Cl^-$  имеет



большее *транс*-направляющее влияние, чем  $NH_3$ , маловероятно, что

\* Эффект *транс*-влияния был открыт, широко изучен и использован для синтеза новых комплексных соединений академиком И. И. Черняевым.— Прим. ред.

замещение  $NH_3$  в  $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$  будет происходить в *транс*-положение к  $NH_3$ , уже имеющемуся в комплексе, и, следовательно, более благоприятным будет образование *цис*-изомера. *Транс*-изомер был получен действием  $Cl^-$  на  $[Pt(NH_3)_3]^{2+}$  [уравнение (5.40)]. В данном



случае превосходство *транс*-направляющего влияния  $Cl^-$  повлечет вступление второго  $Cl^-$  в *транс*-положение к первому с образованием *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ .

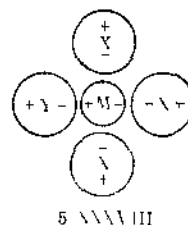
Попытки создать теорию *транс*-влияния предпринимались в течение многих лет, однако на протяжении всего этого времени основной помехой было отсутствие представлений о механизме реакций замещения. Теперь, когда установлено, что определяющей скоростью ступенью является характер  $S_N2$ -механизма, теоретическая картина процесса значительно прояснилась. Наиболее ранней была мысль о том, что *транс*-направляющая способность лиганда связана с его тенденцией ослаблять связь лиганда в *транс*-положении относительно самого себя. Совсем недавно было показано, что способность лиганда оттягивать (акцептировать)  $d\pi$ -электроны от атома металла должна усиливать тенденцию вступающего нуклеофила подходить в *транс*-положение и должна также стабилизировать пятикоординатный активный комплекс, тем самым понижая энергию активации. Поскольку  $S_N2$ -механизм предполагает как образование связи с вступающим лигандом, так и ослабление связи с лигандом, подвергающимся замещению, оба эти положения пали теперь отражение в полной теоретической картине.

В настоящее время очевидно, что второй фактор преобладает в большинстве случаев, в которых *транс*-влияние велико. Следует отметить, что корреляция между термодинамической устойчивостью продуктов реакций замещения и скоростью, с которой они образуются, вообще отсутствует, что свидетельствует об усилении влияния ослабления связи и увеличения притяжения нуклеофила в активном комплексе или в переходном состоянии.

Лиганды, принадлежащие к малоактивным, в ряду *транс*-эффектов расположены почти в том же порядке, что и в рядах, относящихся к нуклеофильной силе атакующих лигандов, а это в свою очередь указывает, что в обоих рядах большое значение имеет поляризуемость. Трудно с достаточной строгостью объяснить, как поляризуемость влияет на ослабление связи лиганда в *транс*-положении. Наиболее просто можно доказать, что если в комплексе  $MX_3Y$  лиганд Y имеет большую поляризуемость, чем X, то рас-



пределение наведенных зарядов может быть таким, как показано формулой 5.XXXVIII, и, следовательно, X, находящийся в *транс*-положении к Y, будет испытывать повышенную силу отталкивания, т. е. связь станет слабее



Доводы, подтверждающие способность лигандов к  $\pi$ -связыванию, можно сформулировать более подробно. Если определенный лиганд в плоском квадратном комплексе имеет сильную тенденцию оттягивать на свою  $\pi$ -орбиталь электроны, первоначально заселяющие  $d_{xz}$ - или  $d_{yz}$ -орбитали атома металла, то электронная плотность

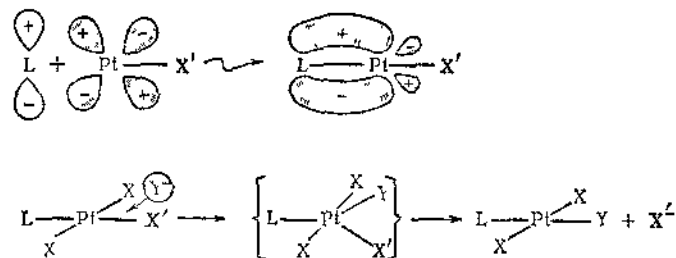


Рис 5.7. Схема влияния сильноакцептирующей  $\pi$ -орбитали лиганда L на оттягивание электронной плотности из  $d$ -орбитали, которая обычно оказывается в *транс*-положении к лиганду, что делает область вблизи этого лиганда в *транс*-положении более доступной для атаки нуклеофильной группы и тем самым уменьшает эффект отталкивания  $d$ -электронов на лигандах X' и Y в переходном состоянии.

выше и ниже связи между ионом металла и лигандом, находящимся в *транс*-положении к упомянутому лиганду, уменьшится, что в свою очередь сделает эту область пространства более доступной для атакующего нуклеофильного лиганда (рис 5.7). Кроме того, пятикоординационный активный комплекс будет в действительности стабилизирован тем, что лиганд L будет оттягивать электронную плотность от  $d$ -орбитали.  $d$ -Орбиталь имеет две доли, направленные более или менее прямо по отношению к вступающему лиганду Y и уходящему лиганду X'. Когда электронная плотность будет оттягиваться от  $d$ -орбитали, связи с этими двумя лигандами станут более проч-

ными. Таким образом, устойчивость активного комплекса повысится и энергия активации по этому пути уменьшится. Никаких подобных эффектов не существует, если Y приближается и замещает один из X в *цис*-положении по отношению к L.

С обсуждением результатов некоторых недавних исследований спектров ЯМР- $^{19}\text{F}$  *m*- и *p*-фторфенильных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , которые дают дополнительные сведения о  $\pi$ -связывании и вкладе поляризации в *транс*-влияние, можно познакомиться в разд. 30.И.1

Доказательства существования *транс*-влияния в октаэдрических комплексах ограничены. В комплексах, содержащих сильные  $\pi$ -акцепторные лиганды (подобные CO), существует тенденция к образованию продуктов, в которых группы оказываются скорее в *цис*-, чем в *транс*-положении, чтобы каждая из них получила максимальную долю имеющихся у металла  $d$ -электронов (разд. 27.1). Однако не установлено, является ли это подлинным кинетическим влиянием.

Получены некоторые экспериментальные данные, касающиеся *транс*-влияния в более обычных комплексах [24], но не выполнены детальные исследования, и данные интерпретированы не так, как это сделано для плоских квадратных комплексов.

### 5.18. Реакции переноса электронов

Названные реакции можно подразделить на две основные группы, 1) реакции, в которых перенос электронов не вызывает никаких чисто химических изменений, и 2) реакции, в которых происходят химические изменения. Первые, называемые процессами *электронного обмена*, можно проследить только косвенными методами, такими, как метод меченых атомов или ЯМР. Вторая группа реакций относится к обычным окислительно-восстановительным, и их можно исследовать многими стандартными физическими и химическими методами. Интересны процессы электронного обмена вследствие их особенного удобства для теоретического изучения.

Существуют два хорошо установленных механизма электронного обмена. В одном из них каждый комплекс сохраняет всю свою координационную оболочку в активном состоянии, и электрон должен прокинуть туннельным эффектом сквозь обе оболочки. Естественно, при этом совершенно не утверждается, что один и тот же электрон уходит от одного иона металла и приходит к другому. По второму механизму существует по меньшей мере один атом, общий для обеих координационных оболочек в активном комплексе, и обычно мостиковый атом (или атомы) переносится вместе с электроном. Эти механизмы называют соответственно *туннельным*, или *внешнесферным*, и *мостиковым*, или *внутрисферным*, механизмами.

**Туннельные, или внешнесферные, процессы.** Очевидно, этот механизм справедлив, если *обе* частицы, участвующие в реакции, подвергаются реакциям обмена лигандов намного медленнее, чем электронному переносу. Во многих случаях реакции относятся к типу электронного обмена, т. е. они происходят между частицами, которые превращаются одна в другую в результате переноса электрона. Для такого процесса схема изменения энергии по отношению к координате реакции имеет симметричную форму, показанную на



Рис. 5.8. Изменение энергии в зависимости от координаты реакции для электронного обмена, при котором реагирующие вещества и конечные продукты идентичны

рис. 5.8. Энергия активации  $E_{акт}$  обусловлена тремя причинами: 1) электростатической энергией (отталкивание частиц одного заряда); 2) энергией, необходимой для искажения координационных оболочек обеих частиц, и 3) энергией, необходимой для видоизменения структуры растворителя вокруг каждой частицы. Были сделаны различные попытки точно вычислить каждую из этих составляющих и тем самым дать количественную оценку теории реакций электронного обмена; в отдельных случаях были достигнуты некоторые успехи. Здесь, однако, эти эффекты будут рассмотрены только качественно.

В табл. 5.4 приведены некоторые реакции электронного обмена, которые считают туннельными, хотя для реакций  $Co^{II}-Co^{III}$  это может оказаться неточным, так как один из реагентов (т. е. комплексы  $Co^{II}$ ) быстро подвергается обмену лигандами. Область, охватываемая константами скоростей, очень велика, от  $\sim 10^{-4}$  до  $10^9$  — почти до границ контроля диффузионными методами. Для этих реакций возможно качественное объяснение наблюдаемых изменений в скоростях в связи со второй упомянутой выше составляющей в энергии активации. Переходное состояние при электронном обмене должно быть состоянием, в котором обе частицы обладают одинаковыми размерами. Это объясняется тем, что переходное состояние для процесса, в котором не существует никакого регулирования длин связей до того, как электронный переход с необходимостью не приводит к значительно более высокой энергии. Предположим, что

Таблица 5.4

Скорость некоторых реакции электронного обмена с внешнесферным или туннельным механизмом

Реагенты	Константы скорости, $l \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$
$[Fe(dipy)_3]^{2+}$ , $[Fe(dipy)_3]^{3+}$ $[Mn(CN)_6]^{3-}$ , $[Mn(CN)_6]^{4-}$ $[Mo(CN)_6]^{3-}$ , $[Mo(CN)_6]^{4-}$ $[W(CN)_6]^{3-}$ , $[W(CN)_6]^{4-}$ $[IrCl_6]^{2-}$ , $[IrCl_6]^{3-}$ $[Os(dipy)_3]^{2+}$ , $[Os(dipy)_3]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$> 10^6$ при $25^\circ$
$[MnO_4]^-$ , $[MnO_4]^{2-}$	Второй порядок, $\sim 10^5$ при $25^\circ$
$[Coen_3]^{2+}$ , $[Coen_3]^{3+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ , $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ , $[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	Второй порядок, $\sim 10^4$ при $0^\circ$ $\sim 10^{-4}$ при $25^\circ$

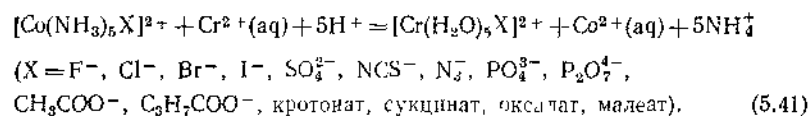
для обмена  $Co^{II}-Co^{III}$  электрон переходит тогда, когда оба иона находятся в нормальных конфигурациях. Это должно было бы привести к комплексу  $Co^{II}$  со связями, сжатыми во всех направлениях до длин связей, соответствующих комплексу  $Co^{III}$ , и к комплексу  $Co^{III}$  со связями, вытянутыми во всех направлениях до связей, отвечающих комплексу  $Co^{II}$ . Это был бы максимум энергии, и, когда связи пришли бы к норме, энергия обменивающейся пары упала бы до первоначальной энергии системы. Однако этот максимум энергии больше, чем тот, который был бы, если реагирующие ионы сначала видоизменили бы свои конфигурации так, чтобы каждый встретил другой ион, будучи *только наполовину* деформированным, и затем обменялись электроном. Однако чем больше две реагирующие частицы отличаются по своим первоначальным размерам, тем выше энергия активации.

В семи случаях, приведенных в верхней части табл. 5.4, две частицы отличаются только одним электроном на орбитали, которая является приблизительно несвязывающей относительно взаимодействия металл — лиганд (см. гл. 26 с дальнейшим обсуждением). Поэтому длины связей металл — лиганд должны быть практически одинаковыми для двух участвующих частиц, и вклад сжатия и расширения связей в энергию активации должен быть мал. Для  $MnO_4^- - MnO_4^{2-}$  электрон, о котором идет речь, не расположен на строго несвязывающей орбитали. В трех случаях медленного электронного обмена наблюдается значительное различие в длинах связей металл — лиганд. Однако имеются также и изменения в степенях

спаривания электронов среди необменивающихся электронов каждого иона металла. Поскольку это, по-видимому, могло бы влиять на скорость процесса или через энергию активации, или фактор частоты (коэффициент переноса с точки зрения теории абсолютных скоростей реакции), значимость результатов, полученных для  $\text{Co}^{\text{II}}$ — $\text{Co}^{\text{III}}$ , не совсем ясна.

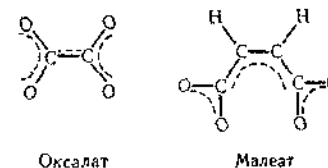
Было найдено, что в отдельных случаях константы скорости, указанные в табл. 5.4, зависят от идентичности и концентрации катиона, присутствующего в растворе. Общее влияние заключается в увеличении скорости с возрастанием концентрации катиона, но определенные катионы действуют значительно эффективнее. Общее влияние можно приписать образованию ионных пар, которые затем уменьшают электростатический вклад в энергию активации. Определенное специфическое влияние, обнаруженное [25], например, в системах  $\text{MnO}_4^-$ — $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , менее поддается определенному объяснению. Полагают, что влияние  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  на первую систему обусловлено образованием ионных пар, значительно увеличивающимся под влиянием высоких зарядов ионов. Вероятно, большее влияние иона  $\text{Cs}^+$  в обоих случаях связано с его действием в качестве мостика для передачи электрона в дополнение к уменьшению отталкивания между анионами.

**Внутрисферные процессы, или процессы с участием мостиковых лигандов.** Установлено, что внутрисферные переходные состояния с участием лигандов, образующих мостики, наблюдаются в большом числе реакций. Это было изучено главным образом при помощи тонкого эксперимента, предложенного и испытанного Таубе и его школой. Он показал, что происходят следующие общие реакции:



Успех этих экспериментов основан на следующих фактах. Комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$  не лабилен, хотя есть гидратированный  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -ион, и в продуктах реакции катион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$  не лабилен, хотя есть гидратированный  $\text{Co}^{\text{II}}$ -ион. Найдено, что перенос X от  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  к  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$  носит количественный характер. Единственным приемлемым объяснением этих фактов является постулирование переходного состояния  $(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co} \cdots \text{X} \cdots \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$  и допущение, что если электрон переносится от  $\text{Cr}^{\text{II}}$  к  $\text{Co}^{\text{III}}$ , то связь  $\text{Co} \cdots \text{X}$  становится лабильной (при этом  $\text{Co}^{\text{III}}$  превращается в  $\text{Co}^{\text{II}}$ ), в то время как связь  $\text{Cr} \cdots \text{X}$  становится нелабильной (при этом  $\text{Cr}^{\text{II}}$  превращается в  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ). Важно также отметить, что из органических анионов, указанных в перечне лигандов X, два иона (оксалат и малеат) представ-

ляют протяженную непрерывную систему сопряженных  $\pi$ -связей

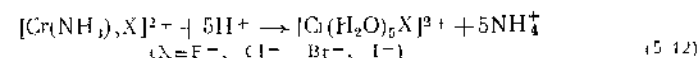


между ионами металла, в результате чего электронный обмен происходит примерно в 100 раз быстрее, чем это наблюдается для других анионов.

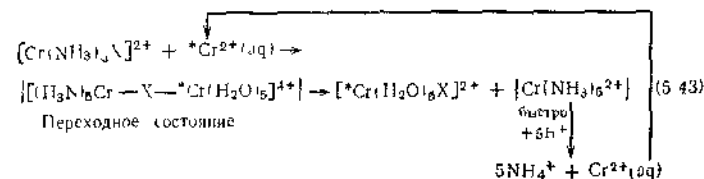
Заслуживает внимания тот факт, что в реакциях, где мостиковый механизм несомненен, существует следующий порядок эффективности некоторых общих анионов, действующих в качестве мостиков:  $\text{N}_3^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ . Это, вероятно, можно принять как характерный признак мостикового механизма.

В обширных исследованиях [26] реакции (5.41), в которой лиганд X представляет собой ароматическое кольцо, соединенное с  $\text{Co}^{\text{III}}$  через карбоксильную группу и содержащее также другие функциональные группы, были получены интересные данные о том, что если дополнительная группа содержит карбонил, то скорость реакции значительно возрастает. Считают, что в этих случаях  $\text{Cr}^{\text{II}}$  присоединяется к «отдаленной» карбонильной группе и электрон переносится через  $\pi$ -систему ароматического кольца, в то время как в других случаях  $\text{Cr}^{\text{II}}$  должен присоединяться ко второму атому кислорода координированной карбоксильной группы, которая затруднена пространственно и, следовательно, менее доступна.

Реакции (5.42), которые катализируются следами  $\text{Cr}^{2+}$ , должны



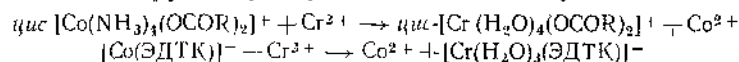
происходить по схеме (5.43) с полным сохранением X в комплексе  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и с полной потерей  $\text{NH}_3$



Существуют и другие случаи, особенно обмен  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$   $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в которых сохранение группы X показывает, что они должны в активном комплексе образовывать мостик. Точно так же,

если  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливать  $\text{Cr}^{2+}$  в присутствии галогенид-ионов, соединение хром(III) образуется в виде  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ .

Возможность осуществления реакций, в которых образуются многочисленные мостики, изучалась в течение длительного времени, но она подтверждена была лишь недавно. Первым примером оказалась реакция *цис*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{3+}$  с  $\text{Cr}^{II}$ . Совсем недавно [27] были найдены другие примеры, включая и следующие:



В последней реакции в качестве мостиков, очевидно, служат три атома кислорода молекулы ЭДГК.

Существует единственная система, для которой известно, что в ней действуют как туннельный, так и мостиковый механизмы, а именно система  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} - [\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ . Ее скорость по мостиковому механизму в заметной степени зависит от идентичности X, в то время как скорость туннельного механизма практически не зависит от X.

**Обмен железо(II) — железо(III).** Эту систему широко изучали в самых разнообразных условиях, но все же осталось довольно много неопределенного в ее механизме. В этом случае лабильными являются как гидратированные ионы  $\text{Fe}^{II}$  или  $\text{Fe}^{III}$ , так и комплексы, которые были уже рассмотрены, в то же время, если предположить мостиковый механизм, то не существует никакого простого пути для подтверждения его правильности, кроме того, при котором восстановителем является  $\text{Cr}^{II}$ . В табл. 5.5 приведены данные о реакциях  $\text{Fe}^{II}$  с рядом комплексов  $\text{Fe}^{III}$ .

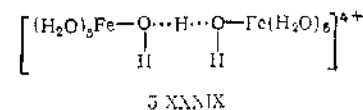
Таблица 5.5  
Скорость электронного обмена между  $\text{Fe}^{II}$  и различными ионами, содержащими  $\text{Fe}^{III}$

Соединения $\text{Fe}^{III}$	Константы скорости при $25^\circ\text{C}$ , $\text{с}^{-1}$
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	0,87
$\text{FeF}^{2+}$	9,7
$\text{FeCl}^{2+}$	9,7
$\text{FeBr}^{2+}$	4,9
$\text{FeN}_3^{2+}$	$1,8 \cdot 10^3$
$\text{FeOH}^{2+}$	$1,0 \cdot 10^3$
$\text{FeC}_2\text{O}_4^+$	$7,0 \cdot 10^3$

Тот факт, что все комплексы реагируют быстрее, чем аква-ион, частично связан с уменьшением чистого заряда и не является качест-

венным доказательством в пользу определенного механизма. Однако, поскольку скорости для моногалогено-комплексов практически все одинаковы (в отличие от результатов, полученных для ионов  $\text{CrX}^{2+}$ ), для соединений железа мостиковый механизм кажется невероятным. С другой стороны, для комплексов с  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  возрастание скорости отражает больше, чем простое электростатическое влияние, и его рассматривают как свидетельство мостикового механизма, хотя это и не вполне доказано.

Исследователи предположили, что обмен аква-иона может происходить через ион  $\text{FeOH}^{2+}$  с симметричным переходным состоянием 5.XXXIX

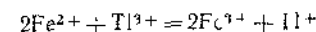


Если это так, то реакцию скорее можно рассматривать как перенос протона в одном направлении, а не как перенос электрона в другом направлении. Естественно, невозможно установить разницу между этими двумя процессами на основании закона скорости, и единственным доказательством, приводимым для процесса переноса протона, является изотопный эффект (медленнее примерно в два раза в  $\text{D}_2\text{O}$ , чем в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Тем не менее было показано, что изотопный эффект не обязательно должен противоречить представлению об обычном туннельном механизме.

**Двухэлектронный перенос и некомплементарные реакции.** Существуют некоторые элементы, имеющие устойчивые окислительные состояния, степени окисления которых различаются на две единицы, причем между ними нет других устойчивых состояний. Найдено, что в некоторых таких случаях, если не во всех, наблюдается двухэлектронный перенос. Более подробно были изучены системы  $\text{Pt}^{II}-\text{Pt}^{IV}$  (которая кратко рассматривается ниже) и  $\text{Ti}^{II}-\text{Ti}^{IV}$ . Для последней в водном растворе перхлоратов закон скорости описывается следующим образом:

$$v = k_1[\text{Ti}^{II}][\text{Ti}^{IV}] + k_2[\text{TiOH}^{3+}][\text{Ti}^{IV}].$$

В присутствии других анионов найдены более сложные законы скорости, указывающие, что двухэлектронный перенос происходит через различные комплексы  $\text{Ti}^{3+}$ . Все реакции, обсуждавшиеся до настоящего момента, были *комплементарными*, т. е. окислитель и восстановитель изменяли окислительные состояния на одно и то же число степеней окисления. Для некомплементарных реакций, например



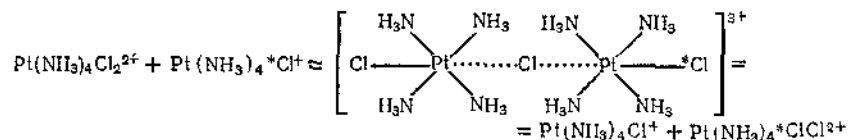
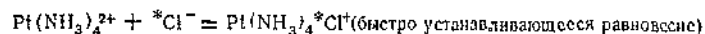
возможны многочисленные различные механизмы переноса электрона.

**Обмен лигандов путем электронного обмена.** Если атом металла образует катионы в двух состояниях окисления, причем один катион дает лабильные, а другой инертные комплексы, реакцию замещения можно ускорить присутствием следов лабильных комплексов. Пример подобного рода уже был приведен в реакции (5.42), в которой  $\text{Cr}^{\text{II}}$  активизировал комплексы  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Такое необычное явление было обнаружено также для водной системы  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$  и является довольно общим для систем  $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

Ион  $\text{Pt}^{\text{III}}$  катализирует обмен аторит-иона с  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ , причем закон скорости в таком случае имеет вид

$$v = k[\text{Pt}^{\text{III}}][\text{Pt}^{\text{IV}}][\text{Cl}^-]$$

Для объяснения этого был предложен следующий механизм:



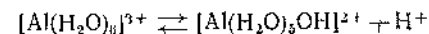
Структура предполагаемого активного комплекса, или промежуточного соединения, весьма правдоподобна, причем вполне сравнима со структурой, обнаруженной в кристаллах некоторых соединений, содержащих равные мольные доли  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  (см. разд. 30.И.1). Существуют также важные кинетические доводы, подтверждающие этот механизм [28]. Вероятно, следы  $\text{Pt}^{\text{III}}$ , образовавшиеся при действии случайных восстановителей (следов ионов других металлов, органических веществ и т. п.) или фотохимически, играют важную роль во многих реакциях комплексов  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ . Известно также, что следы других металлов, особенно  $\text{Ir}$ , существующего в нескольких состояниях окисления, могут катализировать реакции  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

### 5.19. Реакции, в которые вступают координированные лиганды

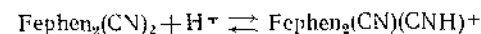
В предыдущих разделах была подробно рассмотрена структура комплексов и некоторые реакции с участием комплексов, включающие замещение лигандов, изомеризацию и окислительно-восстановительные реакции. Теперь рассмотрим кратко сущность реакций, затрагивающих координированные лиганды. В некоторых случаях реакции, в которых участвуют координированные лиганды, коли-

чественно подобны тем реакциям, в которых могут участвовать свободные лиганды, за исключением того, что изменяется скорость реакции или смещается соответствующее химическое равновесие. Однако в других случаях присутствие иона металла настолько изменяет электронную и (или) геометрическую структуру лиганда, что они вступают в качественно новые реакции. Следует отметить, что иногда нелегко прямо и положительно доказать, что лиганд реагирует, пока он координирован. Вообще возможно, что функция металла заключается скорее в стабилизации продукта, чем в активации лиганда. Тем не менее почти все примеры, приведенные ниже, кажутся, определенно подтверждают, что лиганд реагирует до тех пор, пока он координирован.

**Реакции с участием водорода или его ионов.** Одной из простейших реакций, которая была уже обсуждена, является потеря протона из сферы координированной воды или, наоборот, протонирование гидроксо-комплексов, например

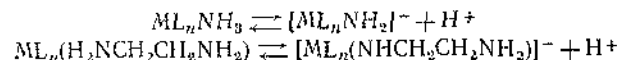


В этом случае ион металла просто увеличивает реакционную способность свободного лиганда. Реакции протонирования лигандов довольно обычны, причем существуют и другие примеры протонирования, например, цианидных лигандов



В свободных цианидных кислотах, подобных  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , протон связан водородной связью с атомом азота  $\text{CN}$ -лиганда.

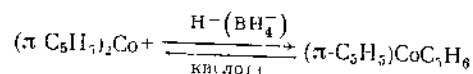
Точно так же, как  $\text{H}_2\text{O}$ , теряя протон могут координированные амины, подобные  $\text{NH}_3$  или этилендиамину, они также могут подвергаться реакциям депротонирования, т. е. в общем виде



Комплекс с  $\text{en}$ , который потерял протон, обозначают обычно как комплекс с  $(\text{en}-\text{H})$ . Кислотность координированного  $\text{en}$  невелика, однако изменяется настолько, что обычно требует действия достаточно сильных оснований. Так, обработка  $[\text{Ir}(\text{en})_2\text{H}_2]$  раствором  $\text{KNH}_2$  в жидком аммиаке при низкой температуре приводит к последовательному удалению протонов, при этом могут быть охарактеризованы [29] комплексы  $[\text{Ir}(\text{en}-\text{H})_2\text{en}]$  и  $[\text{K}_2\{\text{Ir}(\text{en}-2\text{H})_2(\text{en}-\text{H})\}]$ .

Несмотря на то что реакции упомянутого выше типа вообще обратимы, распад многих комплексов под действием кислот протекает через стадию протонирования лигандов. Известны случаи, когда протонирован и центральный атом металла, но эти примеры будут рассмотрены в гл. 27.

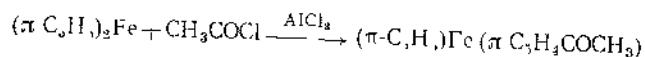
Известен ряд других реакций, в которых координированный лиганд может участвовать в обратимых процессах переноса протона или гидрид-иона. Эти реакции, которые обычно относятся к реакциям комплексов с олефинами, циклопентадиенильными или ареновыми лигандами, будут подробно рассмотрены в гл. 28. Здесь можно привести один пример, а именно



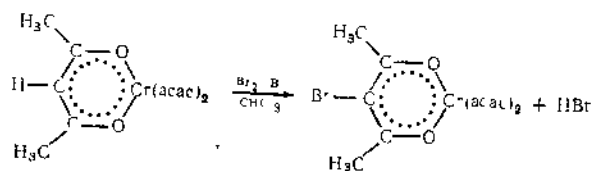
где делокализованное  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольцо под действием  $\text{H}^-$  превращается в связанный циклопентадиен.

**Реакции замещения.** В отдельных случаях координированный лиганд обладает свойствами, сравнимыми со свойствами ароматических систем, вследствие делокализации электронной плотности такого характера, что становятся возможными реакции замещения.

Одна из наиболее обширно развитых серий таких реакций замещения охватывает железоорганическое соединение — ферроцен,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ , и аналогичные комплексы (см. гл. 28), для которых осуществимо большое число органических реакций, типичных для ароматических циклических систем, например реакции Фриделя-Крафтса

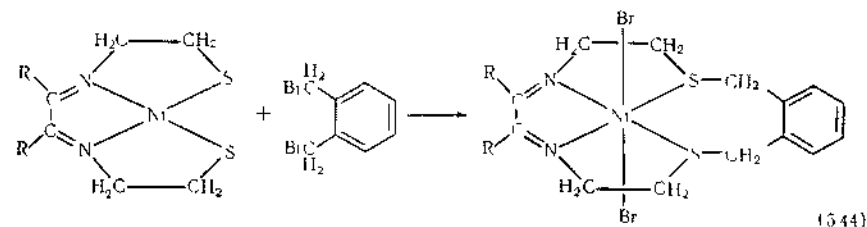


Более широко были исследованы обычные комплексы — нейтральные ацетилацетонаты,  $\text{M}(\text{acac})_3$ , в этом случае внутримолекулярное кольцо образует квазиароматическую систему и могут быть осуществлены такие реакции, как галогенирование, нитрование и ацилирование, например

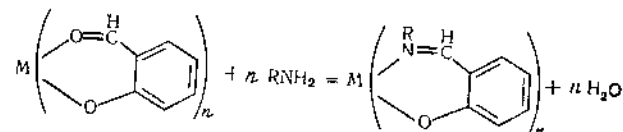


**Реакции присоединения и конденсации.** Алкильные группы часто могут присоединяться к атомам серы связанных тиольных групп; так, например, если  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$  обработать алкилгалогенидом  $\text{RX}$ , то координированные мерканто-группы превращаются в связанные тиозфирные группы в образующемся октаэдрическом комплексе  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2\text{X}_2]$ . Этот тип реакций присоединения можно использовать для образования макроциклических

лигандов [30], как показано уравнением (5.44)

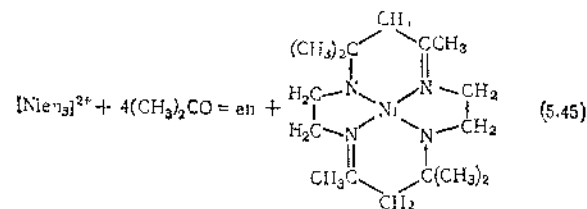


Образование комплексов шиффовых оснований (т. е. соединений, содержащих  $-\text{N}=\text{C}<$ -группу) часто проводят сначала получением комплекса металла с кетоном или альдегидом и затем последующей обработкой этого комплекса первичным амином или наоборот, например



Однако в этих реакциях возможно образование шиффова основания при реакции некоординированных лигандов, причем ион металла служит только стабилизатором продукта реакции к гидролитическому разложению.

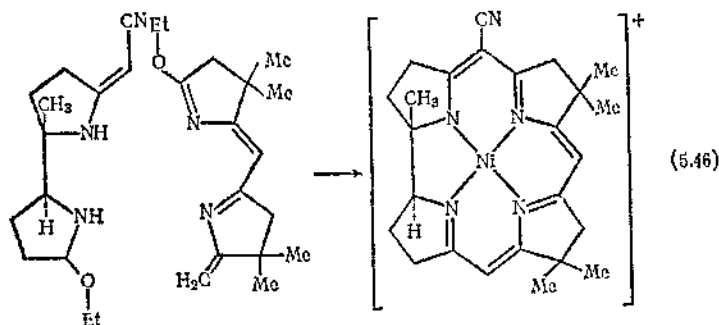
Известны некоторые очень интересные реакции, которые начинаются с образования шиффовых оснований, но ведут к новым макроциклическим потенциальным внутримолекулярным системам [31]. Характерная реакция отвечает уравнению (5.45)



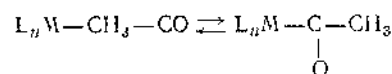
Продукты этого типа можно каталитически прогидризовать и получить циклические алифатические тетрамины.

Одним из наиболее эффективных процессов синтеза (правда, участие иона металла в них спорно) является синтез никелевых комплексов коррина [32]. Это важно, поскольку коррин — естественный предшественник порфириноподобных систем, к

посредственно окружают атом Co в структуре витамина B<sub>12</sub>. Два исходных соединения серией реакций можно превратить в комплекс (5.46).



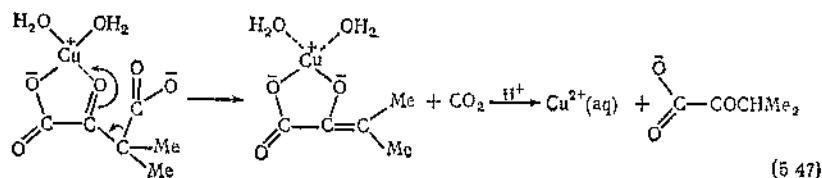
**Другие реакции.** Известно множество других типов реакций координированных лигандов, некоторые из них будут рассмотрены позже. Многие из этих реакций являются важными промежуточными ступенями в каталитических процессах. Особенно важны реакции внедрения, когда небольшие молекулы CO, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> или SO<sub>2</sub> могут внедриться между атомами металла и лиганда (обычно алкильной группы), например



(часть этих реакций рассмотрена в гл. 28).

Каталитическое влияние ионов металлов на многие органические и неорганические реакции обусловлено изменениями в реакционной способности лиганда, вызванными координацией. Многие реакции, катализируемые ферментами, в которых существенно наличие атома металла, подобного Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и т. д., попадают в эту категорию реакций.

Важным примером являются катализируемые ионом металла реакции декарбоксилирования карбоновых кислот. Возможный механизм такой реакции для диметилашавелевоуксусной кислоты показан схемой (5.47)



Рассмотрены также (стр. 212) случаи, когда лиганды могут действовать в качестве мостиков в переходных состояниях и когда электронные влияния могут передаваться от атома металла через лиганд посредством системы π-электронов.

## Литература

- Advances in Chemistry Series, № 37 «Reactions of Coordinated Ligands and Homogeneous Catalysis» A. C. S., Washington D. C., 1963
- Сборник докладов, включающий статьи по реакциям с участием лигандов в комплексах, катализу ионами металлов, реакциям замещения в циклооксидиленовых производных, влиянию координации на реакционную способность ароматических лигандов и т. д.
- Химия координационных соединений, ред. Дж. Бейлар (перев. с англ.), ИЛ, М., 1960.
- Общий обзор, большое число литературных ссылок
- Basolo F., Survey Progr. Chem., 2, 1 (1964)
- Общее введение по вопросам механизма замещения в комплексах.
- Basolo F., Pearson R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958
- Подробное руководство по механизмам замещения и другим реакциям в комплексах. Некоторые данные см. в последних обзорах этих авторов.
- Basolo F., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 1 (1961)
- Обзор реакции замещения в комплексах
- Basolo F., Progr. Inorg. Chem., 4, 381 (1962)
- Обзор и обсуждение транс влияния
- Berghoff G., Angew. Chem. (Internat.), 3, 686 (1964)
- Обзор комплексов с анионным центральным атомом, окруженным катионными лигандами, подобным [SAg<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [OBe<sub>4</sub>]<sup>9+</sup> и т. д.
- Caldin E. F., Fast Reactions in Solution, Wiley, New York, 1964.
- Обзор окислительно-восстановительных реакций образования комплексов и детальное описание метода возмущений, ЯМР и других.
- Chaberek S., Martell A. E., Sequestering Agents, Wiley-Interscience, New York, 1959
- Clifford A. F., Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis, Prentice-Hall, London, 1961
- Большая общая информация по образованию комплексов и равновесиям.
- Collman J. P., Angew. Chem. (Internat.), 4, 132 (1965).
- Реакции замещения в ацетилацетонатах.
- Crow R. D., Westwood J. V., Quart. Rev., 19, 57 (1965)
- Полярграфическое изучение комплексов.
- Dwyer G. P., Mellor D. P., eds, Chelating Agents and Metal Chelates, Academic Press, New York, 1964
- Статьи по внутрикомплексным соединениям, природе связи металл — лиганд, окислительно-восстановительным потенциалам, внутрикомплексным соединениям в биохимии и т. д.
- Edwards J. O., Inorganic Reaction Mechanisms, Benjamin, New York, 1964.
- Превосходное введение в основы теории кинетики и приложения ее к реакциям замещения, электронного переноса, свободным радикалам и другим вопросам неорганической химии.
- Eigen M., Wilkins R. G., in Mechanisms of Inorganic Reactions, Adv. in Chem. Series, № 49, p. 55, American Chemical Society, Washington, D. C.
- Один из последних обзоров по изучению образования комплексов, с обширной литературой в этой области, и по другим быстрым реакциям комплексов.

- Fronaeus S., in *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. I, Interscience-Wiley, New York, 1963.  
Методы определения констант устойчивости.
- Грильберг А. А., *Химия комплексных соединений*, «Химия», М., 1966.  
Исторический обзор и руководство по классической химии комплексов.
- Halpern J., *Quart. Rev.*, **15**, 207 (1961).  
Механизмы электронного переноса в растворах.
- Hunt J. P., *Metal Ions in Aqueous Solution*, Benjamin, New York, 1963.  
Структура воды и ионных растворов, равновесия, включающие комплексные ионы, скорость и механизм, а также окислительно-восстановительные реакции.
- King E. L., *How Chemical Reactions Occur*, Benjamin, New York, 1963.  
Введение в химическую кинетику.
- Kirschner S., ed. *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, McMillan, New York, 1961.  
Пленарные доклады, а также статьи Эйгена по подному обмену и быстрым реакциям.
- Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963.
- Сборник обзоров по стереохимии, константам устойчивости, механизму реакций и т. д. (перев. с англ.).
- Martell A. E., Calvin M., *Chemistry of Metal Chelates*, Prentice-Hall, New York, 1952.  
Общее руководство, большая библиография.
- Pearson R. G., Anderson M. M., *Angew. Chem. (Internat.)*, **4**, 281 (1965).  
Принципы и применение ЯМР к изучению скорости обмена в комплексах.
- Перри Д., *Органические аналитические реагенты*, «Мир», М., 1967 (перев. с англ.).  
Обзор органических лигандов и их применение в анализе.
- Ringbom A., *Complexation in Analytical Chemistry*, Vol. 16, *Chemical Analysis*, Interscience-Wiley, New York, 1963.  
Критическое руководство по выбору аналитических методов, основанных на использовании комплексов.
- Россоти Ф., Россоти Х., *Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах*, «Мир», М., 1966.
- Stability Constants of Metal Ion Complexes*, Special Publication, № 17, Chemical Society, London, 1964.  
Справочник по константам устойчивости комплексов металлов с органическими и неорганическими лигандами. Включает полезные определения и примеры.
- Strehlow H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 167 (1965).  
Быстрые реакции в растворах.
- Walton R. A., *Quart. Rev.*, **19**, 126 (1965).  
Комплексы галогенидов металлов с алкиланидами.
- Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Oxford University Press, 1962.
- Wilkins R. G., *Quart. Rev.*, **16**, 316 (1962).  
Обзор по изучению кинетики и механизма.
- Woldbye F., in *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. IV, Interscience-Wiley, New York, 1965.  
Оптическая активность комплексов металлов.

1. Barclay G. A., Harris C. M., Hoskins B. F., Kokot E., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 264.
2. Fenn R. H., Oldham J. W. H., Phillips D. C., *Nature*, **198**, 381 (1963).
3. Montgomery H., Lingafelter E. C., *Acta Cryst.*, **16**, 748 (1963).

- 4a. Berry R. S., *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960).
- 4b. Muettterties E. L., Mahler W., Schmutzler R., *Inorg. Chem.*, **2**, 613 (1963).
5. Cotton F. A., Danti A., Waugh J. S., Fessenden R. W., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1427 (1958).
- 5a. Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, **4**, 769 (1965).
6. Cotton F. A., Dunne T. G., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 318 (1965).
- 7a. Venanzi L. M., *Angew. Chem. (Internat.)*, **3**, 453 (1964).
- 7b. Eisenberg R., Ibers J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3776 (1965).
8. Hoard J. L., Silverton J. V., *Inorg. Chem.*, **2**, 235 (1963).
9. Козмин П. А., *Журн. структ. хим.*, **5**, 70 (1964).
10. Silverton J. V., Hoard J. L., *Inorg. Chem.*, **2**, 243 (1963).
11. Zalkin A., Forrester J. D., Templeton D. H., *Inorg. Chem.*, **3**, 639 (1964).
12. Swalen J. D., Ibers J. A., *J. Chem. Phys.*, **37**, 17 (1962).
13. Bergman J. G., Cotton F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2941 (1964).
- 14a. Addison C. C. и др., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 367.
- 14b. Hoard J. L. и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1610, 1611, 1612 (1965).
- 15a. Pasternak R. F., McDonnell P. M., *Inorg. Chem.*, **4**, 600 (1965).
- 15b. Corey E. J., Bailar J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959); см. также Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1368.
16. Basolo F., Burmeister J. L., Poe A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1700 (1963).
17. Swift T. J., *Inorg. Chem.*, **3**, 526, (1964).
18. Haim A., Taube H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1199 (1963).
19. Pearson R. G., Moore J. W., *Inorg. Chem.*, **3**, 1334 (1964).
20. Pearson R. G., Edgington D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4607 (1962).
21. Haim A., Wilmarth W. K., *Inorg. Chem.*, **1**, 573 (1962).
22. Fay R. C., Piper T. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 348 (1964).
23. Brady J., Dacheille F., Schmutzbach C. D., *Inorg. Chem.*, **2**, 803 (1963).
24. Basolo F., Bounsall E. J., Poe A. J., *Proc. Chem. Soc.*, **1963** (366).
25. Shporer M., Rob G., Loewenstein A., Navon G., *Inorg. Chem.*, **4**, 361 (1965).
26. Gould E. S., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1318 (1964).
27. Wood P. B., Higginson W. C. E., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 109.
28. Rettew R. R., Johnson R. C., *Inorg. Chem.*, **4**, 1965 (1965).
29. Watt G. W., Sharif L. E., Helvenston E. P., *Inorg. Chem.*, **1**, 6 (1962).
30. Busch D. H. и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3642, 3651 (1964).
31. House D. A., Curtis N. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 223, 1331 (1964).
32. Eschenmoser A. и др., *Angew. Chem. (Internat.)*, **3**, 490 (1964).



## СОДЕРЖАНИЕ

	Предисловие	5
F	Предисловие ко второму изданию	7
	Предисловие к первому изданию	9
	Принятые сокращения	11
Г	Часть первая. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ	13
Н	Гл. 1. Электронное строение атомов	15
Н	1.1. Теория строения атомов Бора	16
	1.2. Начало волновой механики	18
	1.3. Атом водорода	24
	1.4. Спин электрона	33
	1.5. Принцип исключения	34
	1.6. Принципы построения: конфигурация многоэлектронных атомов	34
	1.7. Периодическая таблица	38
К	1.8. Состояния, определяемые из электронных конфигураций	39
	1.9. Правила Хунда	45
К	1.10. Орбитали в многоэлектронных атомах	45
	1.11. Потенциалы ионизации или энергии ионизации	47
	1.12. Сродство к электрону	48
	Литература	49
С	Гл. 2. Природа ионных соединений	51
С	2.1. Введение	51
	2.2. Энергия решеток ионных кристаллов	52
	2.3. Цикл Борна—Габера	56
	2.4. Другие термодинамические циклы: энергии гидратации и связывания	58
	2.5. Ионные радиусы	61
М	2.6. Некоторые важные типы ионных кристаллических решеток	63
	2.7. Другие электростатические взаимодействия	70
	Литература	74
Р	Гл. 3. Природа химической связи	75
П	Теория валентных связей (ВС)	75
	3.1. Введение: связь, образованная парой электронов по Льюису	75
	3.2. Двухэлектронные связи с точки зрения квантовой механики	77
	3.3. Резонанс	81
	3.4. Энергии возбуждения (промотирования) и валентные состояния	86
	3.5. Критерий перекрывания и прочность связей	88
	3.6. Гибридизация	92
Р	Теория молекулярных орбиталей (МО)	101
	3.7. Введение	101
	3.8. Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)	102
	3.9. Гомоядерные двухатомные молекулы	107
	3.10. Гетероядерные двухатомные молекулы	113
	3.11. Многоатомные молекулы	115
	Литература	117
С	Гл. 4. Некоторые свойства атомов, молекул и химическая связь	118
	4.1. Энергии связей	118
	4.2. Электроотрицательности	122
	4.3. Длина связей и ковалентные радиусы	127
	4.4. Связь и молекулярная полярность	130
	4.5. Некоторые зависимости между свойствами связей	135
С	4.6. Ван-дер-Ваальсовы радиусы	138
	4.7. Молекулярная симметрия	139
	Литература	147
У	Гл. 5. Координационные соединения	148
У	5.1. Вводные замечания	148
	5.2. Раннее развитие координационной химии	150
	5.3. Координационные числа и симметрия	153
	5.4. Типы лигандов	163
У	Строение, изомерия и номенклатура комплексных соединений	167
	5.5. Элементы номенклатуры	167
	5.6. Стереосомерия	169
У	5.7. Другие типы изомерии	175
	Устойчивость комплексных ионов в растворе	176
	5.8. Введение	176
	5.9. Состояние ионов в водных растворах	178
	5.10. „Ступенчатое“ образование комплексов	181
	5.11. Хелатный эффект	184
	Кинетика и механизм реакций с комплексными ионами	186
	5.12. Введение	186
	5.13. Возможные механизмы реакций замены лигандов	189
	5.14. Водный обмен и образование координационных соединений из акво-комплексов	191
	5.15. Реакции обмена лигандов в октаэдрических комплексах	195
	5.16. Некоторые дополнительные соображения	200
	5.17. Плоские квадратные комплексы	204
	5.18. Реакции переноса электронов	209
	5.19. Реакции, в которые вступают координированные лиганды	216
	Литература	221